SÉRIE : E

N° D'ORDRE : 78

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-FRANÇOIS LAPORTE

Licencié-ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

" CONDENSATION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DES RÉACTIFS MAGNESIENS A L'OXO - 4 BUTÈNE - 2 OATE D'ÉTHYLE TRANS "

DEUXIÈME THÈSE

" Propositions données par la Faculté "

Soutenues le 21 Octobre 1967 devant la commission d'examen

Président : M. RAMBAUD

Membres du Jury : Mlle DUCHER
M. ROCHE
M. LALANDE

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 78

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-FRANÇOIS LAPORTE
Licencié-ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

" CONDENSATION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DES RÉACTIFS MAGNESIENS A L'OXO - 4 BUTÈNE - 2 OATE D'ÉTHYLE TRANS "

DEUXIÈME THÈSE

" Propositions données par la Faculté "

Soutenues le 21 Octobre 1967 devant la commission d'examen

Président : M. RAMBAUD

Membres du Jury : M^lle^ DUCHER
M. ROCHE
M. LALANDE

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITÉ DE CLERMONT

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. ROQUES Maurice
1er Assesseur : M. SAUREL Jean
2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie
M. BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie
M. TRUFFAULT Robert	Chimie Organique
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale
M. RAOULT Gaston	Physique
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M. AVAN Louis	Physique Expérimentale
M. PARIAUD Jean-Charles	Chimie Physique
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques
Mle BERTHET Ginette	Physique
M. LOISEAU Jean	Botanique
M. COMBE René	Physique
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique
Mle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. SAUREL Jean	Physique
M. VIALLARD André	Chimie
M. KOLHMULLER Robert	Chimie Minérale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. VESSIERE Roger	Chimie
M. GUILLAUME Marcel	Mathématiques
M. BATHIER Marcel	Physique
Mle DUCHER Suzanne	Chimie
M. HENNEQUIN Paul Louis	Mathématiques
M. FALGAS Maurice	Mathématiques
M. ROCHE Jean Etienne	Physique
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES

M. THOMAS Jean	Physique
M. LENOIR Marcel	Mathématiques
M. BERNARD Maurice	Physique
M. JOYON Louis	Zoologie
M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. DUFAURE Jean-Pierre	Biologie Animale

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques
M. BOILLAT Guy	Mathématiques
M. ARIBAUD François	Mathématiques
M. LE THANH PHONG	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. VO-KHAC KHOAN	Mathématiques

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise.

A mes parents

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546606_0010

A mon maître

Monsieur René RAMBAUD

Professeur à la Faculté des Sciences

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie

de Clermont-Ferrand

Hommage de respect et de reconnaissance

Nous exprimons notre vive reconnaissance à Monsieur le Professeur LALANDE Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Bordeaux qui a bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury.

Nous avons effectué nos recherches dans le Laboratoire de Chimie Organique I de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, sous la direction de Monsieur le Professeur RAMBAUD.

Nous témoignons à Monsieur le Professeur RAMBAUD l'expression de notre profonde gratitude pour ses conseils éclairés et la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire.

Condensation de l'acide cyanhydrique et des réactifs magnésiens à l'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle trans

P A R T I E T H E O R I Q U E

I N T R O D U C T I O N

L'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle trans :

EtO-CO-CH=CH-CHO

a été isolé en très faible quantité et décrit pour la première fois, en 1949, par FUNKE et KARRER (1). En 1957, BOHLMANN (2) le prépare par oxydation du crotonate d'éthyle à l'aide de SeO_2. La même année, un brevet japonais (3) mentionne qu'on peut l'employer pour atteindre par hydrogénation le β formyl propionate d'éthyle (oxo-4 butanoate d'éthyle). En 1962, R. RAMBAUD et M. VESSIERE (5) en fabriquent d'importants échantillons par oxydation du vinyl acétate d'éthyle à l'aide de SeO_2 au sein de solvants divers mais surtout, de manière bien plus économique et moins délicate, par oxydation chromique de l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle. Ce dernier mode d'accès à une substance jusqu'alors rare et coûteuse permettait d'envisager la possibilité de s'en procurer des quantités appréciables et de la considérer comme une matière première intéressante pour des

synthèses chimiques variées. Notre premier souci a été, dans ces conditions, de rechercher le mode opératoire le plus avantageux pour en préparer, par oxydation de l'ester alcool insaturé, avec le plus haut rendement possible. Nous avons pu porter ce rendement à 62 % et disposer ainsi de plusieurs centaines de grammes d'aldéhyde-ester pur.

D'assez nombreux aldéhydes αβ insaturés ont donné lieu à recherches, en raison de l'activité de leurs fonctions terminales et des possibilités de réactions anormales présentées par les molécules éthyléniques qu'ils permettent d'atteindre. En majorité, ces molécules sont du type : R_1-CH=CH-CHOH-R_2. Elles résultent de la condensation, à l'aldéhyde, d'une molécule R_2H, organique ou minérale. Leur activité propre est liée à la mise en réaction de la fonction alcool secondaire et celle-ci est subordonnée, pour une part importante, à l'influence des groupements R_1 et R_2. Les transpositions intramoléculaires sont plus ou moins sensibles à la nature de ces groupements et, dans notre cas particulier, l'influence d'un groupement carbéthoxyle (C_2H_5O-CO-) était intéressante à étudier puisqu'elle n'avait encore jamais pu l'être.

Au surplus, quelques réactifs sont capables d'attaquer le bloc conjugué oxo α ène (C=C-C=O) tout entier, donnant lieu à des additions dites du type 1 - 4. Notre aldéhyde-ester possède deux tels blocs en concurrence : l'un à chaque extrémité de sa chaîne carbonée. Il nous a semblé bon de mettre en oeuvre certains de ces réactifs et d'examiner dans quelle mesure leur choix pourrait, de son côté, orienter les réactions de condensation auxquelles ils prennent part.

Nous nous sommes tout d'abord intéressé à la fixation de HCN sur l'oxo-crotonate d'éthyle trans, désirant préparer, pour la soumettre à son tour à transformations possibles, la cyanhydrine :

EtO-CO-CH=CH-CHOH-CN

Une telle réaction a été réalisée avec succès par de nombreux auteurs sur des aldéhydes α éthyléniques variées (7,8). Nous pensions donc que l'utilisation d'une méthode identique à celles couramment utilisées nous mènerait au but attendu. Il n'en a rien été. Nous ne sommes jamais arrivé à isoler la cyanhydrine de quelque manière que nous ayons tenté de l'atteindre. Même l'appel à un procédé indirect particulier : l'emploi de l'acétone cyanhydrine, comme générateur d'acide cyanhydrique, est resté totalement infructueux. Dans tous les cas, la cyanhydrine, dont la naissance ne peut être niée mais dont l'instabilité est extrême dans le milieu où elle se forme, évolue de façon complexe et ce sont les produits de cette évolution qui, seuls, restent accessibles à l'opérateur.

Nous réservons, dans ce qui suit, un chapitre particulier à l'étude de l'action de HCN sur l'oxocrotonate d'éthyle.

Des considérations d'opportunité nous limitaient dans le choix des réactifs autres que HCN à opposer à l'oxo-4 crotonate d'éthyle et capables de donner lieu à phénomènes d'addition sur l'une ou l'autre liaison insaturée de cet aldéhyde-ester éthylénique. Seuls étaient à considérer ceux dont la simplicité moléculaire donnait à penser que les éventuels produits de la réaction se classeraient dans le

domaine des composés distillables ou, le cas échéant, cristallisables et, de ce fait, susceptibles d'isolement, de purification et d'identification relativement aisée.

L'appel à des composés présentant des groupements CH_2 actifs risquait de nous conduire à des substances à point d'ébullition très élevé et peu enclines à prendre l'état solide. L'utilisation de réactifs organo-halogéno-magnésiens nous a semblé préférable, leur choix pouvant se faire de telle sorte qu'ils engendrent la production de molécules relativement petites et facilement isolables.

L'intérêt d'étudier l'action des magnésiens sur notre aldéhyde-ester s'est trouvé renforcé à la suite des recherches bibliographiques qu'elle nous a amené à entreprendre. Des travaux de STEVENS (9) puis de MUNCH-PETERSEN (10) avaient été consacrés à la mise en évidence des divers aspects que pouvait prendre la réaction d'un composé de Grignard, soit sur les aldéhydes ou les cétones éthyléniques, soit sur les esters éthyléniques. L'oxo-4 crotonate d'éthyle, en réunissant sur sa seule molécule les trois fonctions réactives : éthylénique, aldéhyde, ester, présentait un champ d'investigation particulièrement indiqué. Il était tentant d'observer la manière dont ces trois fonctions allaient se concurrencer pour réagir avec le magnésien comme il était intéressant, par la même occasion, de préciser ce en quoi la présence, en bout de chaîne, de la fonction éther-sel pouvait altérer la réactivité du système : -CH=CH-CHO.

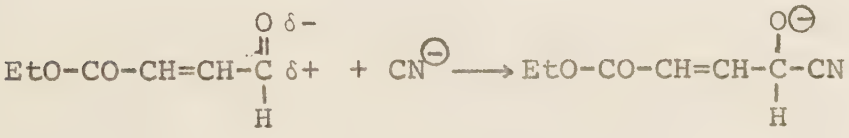
Nous avons envisagé l'action de divers réactifs magnésiens dont les restes organiques ont été, à dessein, choisis d'encombrements très différents. Les résultats observés sont indéniablement liés à la nature de ces restes.

Nous consacrons un chapitre particulier à l'examen de ces résultats et à leur discussion.

Une partie expérimentale termine notre exposé. Elle groupe divers tableaux et fait mention des données spectrales concernant les divers produits dont nous avons eu l'occasion d'obtenir des échantillons purs, produits dont certains sont décrits pour la première fois.

I - REACTIONS de CONDENSATION avec l'ACIDE CYANHYDRIQUE

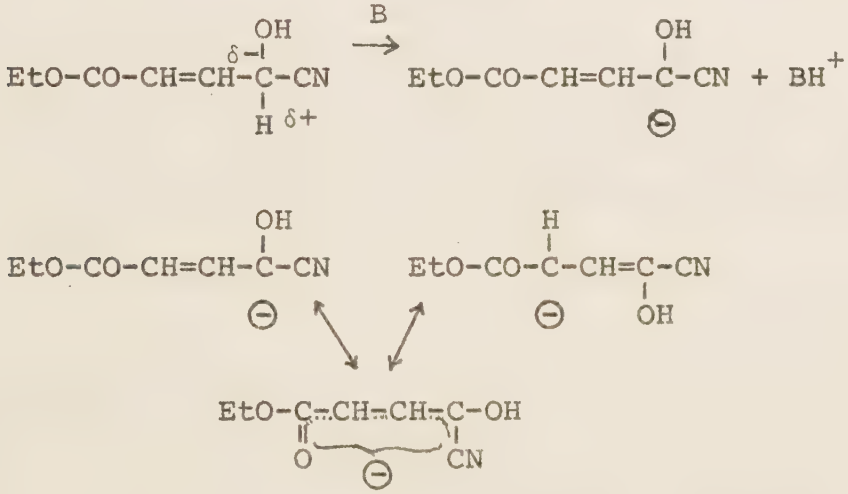
Catalysée nécessairement par la présence d'ions CN^-, apportés en général par des cyanures alcalins, cette réaction, extrêmement classique, devrait dans notre cas conduire à une cyanhydrine ester insaturée :



La naissance de cette cyanhydrine, dans les conditions opératoires où nous avons tenté de la former, est indéniable, mais son isolement ne nous a jamais été possible. Par migration d'un atome d'hydrogène, mobilisé par la proximité de la fonction nitrile aussi bien que par la disposition

conjuguée des deux autres liaisons insaturées de la molécule, il y a transformation spontanée du nitrile α alcool en nitrile α cétonique.

De telles isomérisations ont été observées fréquemment dans des cas analogues et, en particulier, par VOLKEN FRANZEN et ses collaborateurs (11) sur le composé COOH-CH=CH-CHOH-CN*. Elles nécessitent presque toujours l'intervention d'un catalyseur basique ; dans le cas de notre cyanhydrine, on pourrait ainsi écrire :



- - - - - - - -

* *Résultat instable supposé d'une réaction de condensation avec HCN, de l'aldéhyde acide fumarique, cette cyanhydrine n'a jamais pu être isolée. Elle se détruit spontanément en donnant de l'acide succinique.*

Or les nitriles α cétoniques sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse. Ils se coupent avec facilité en régénérant HCN et en libérant un acide. Le nôtre ne fait pas exception à cette règle :

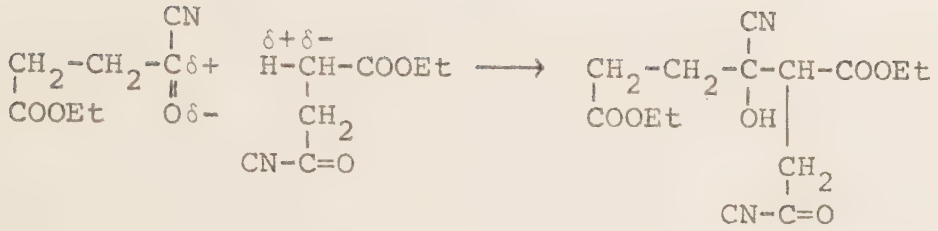
$$EtO\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COCN + H_2O \quad EtO\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + HCN$$

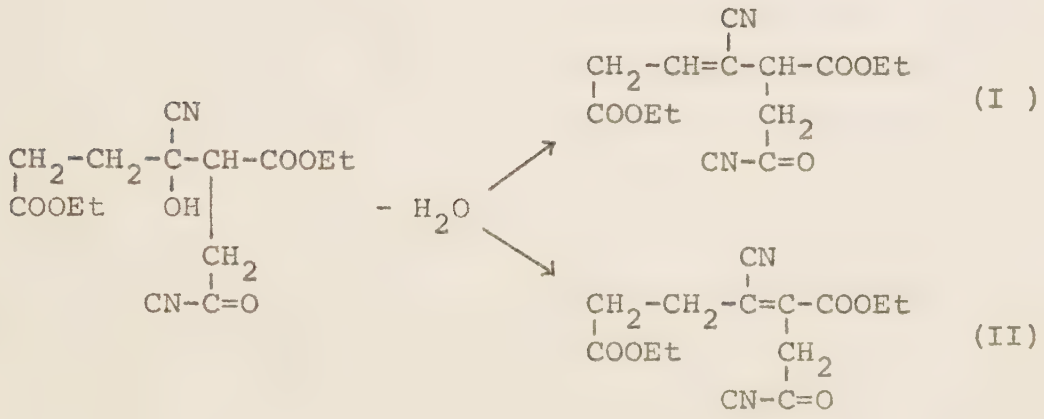
Aussi bien ne nous a-t-il jamais été possible de le retirer du milieu qui l'avait vu naître.

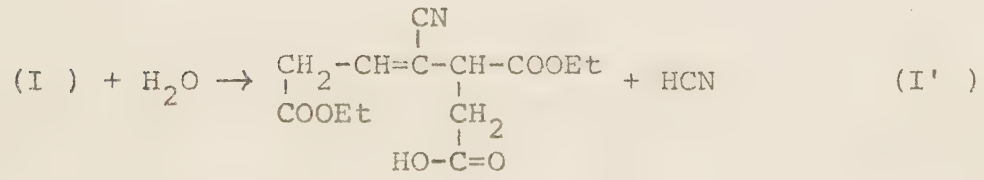
En revanche, du succinate monoéthylique peut toujours en être plus ou moins abondamment extrait. Il ne l'est d'ailleurs jamais seul et s'accompagne d'une fraction volumineuse de produits organiques à haut point d'ébullition dont la nature dépend du réactif générateur de HCN dont on a fait usage.

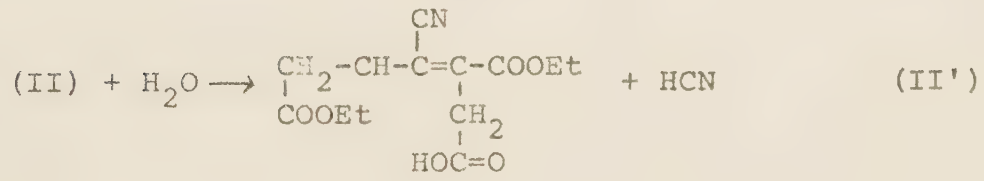
a) Ce réactif est HCN -

HCN en a été libéré, soit par action de CH_3COOH (7), soit par celle de HCl (8) : en ce cas, de quelque façon qu'on tente de réaliser sa condensation à l'oxo-crotonate, le constituant essentiel des queues de succinate est le dérivé d'un produit de réaction du nitrile cétonique ester sur lui-même. L'hypothèse plausible d'une aldolisation-crotonisation suivie de rupture par hydrolyse peut interpréter la naissance d'un tel composé :



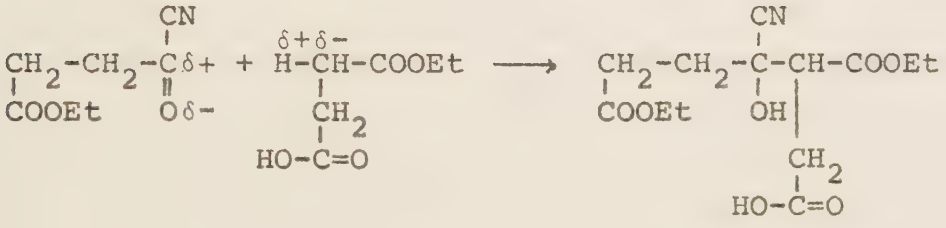


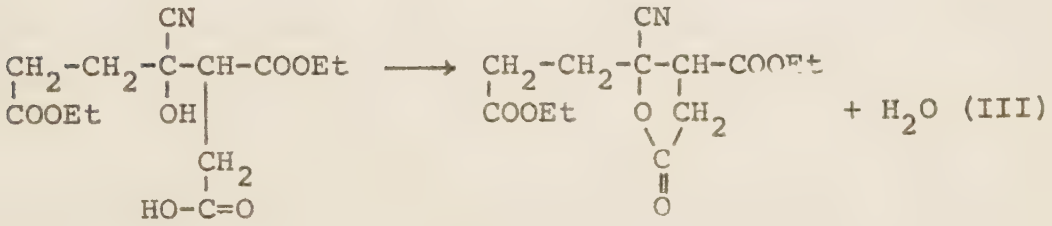


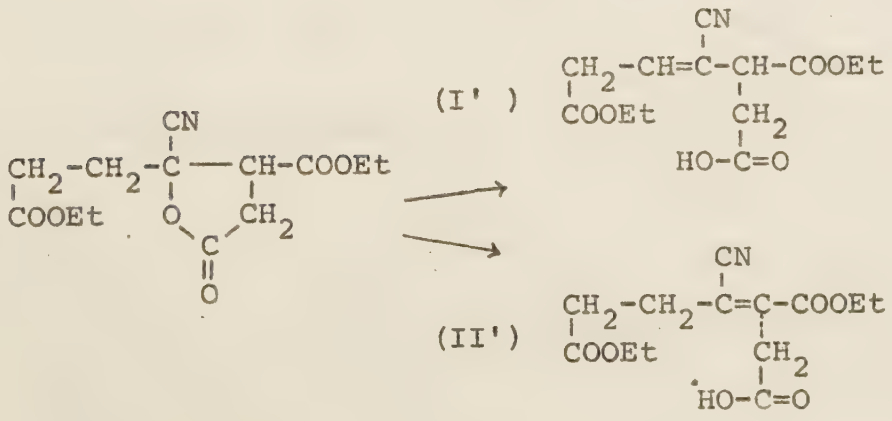


L'une comme l'autre, les deux formules (I') et (II') peuvent être admises pour en représenter la structure. L'expérience montre qu'on est d'ailleurs en présence du mélange de ces isomères. (voir page 65)

Une autre façon d'envisager la production des composés (I') et (II') pourrait tout aussi bien être retenue. Elle met en jeu l'intervention d'une molécule de nitrile-cétone et d'une molécule de succinate monoéthylique, ce dernier apparaissant, on l'a vu, au cours de l'évolution des phénomènes chimiques observés. De telles condensations entre succinate monoéthylique et dérivés cétoniques ont été décrites (12, 13, 14). Elle procèdent par l'intermédiaire de substances lactoniques : nous devrions écrire, dans cette hypothèse :

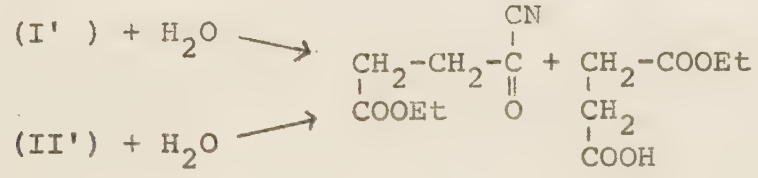




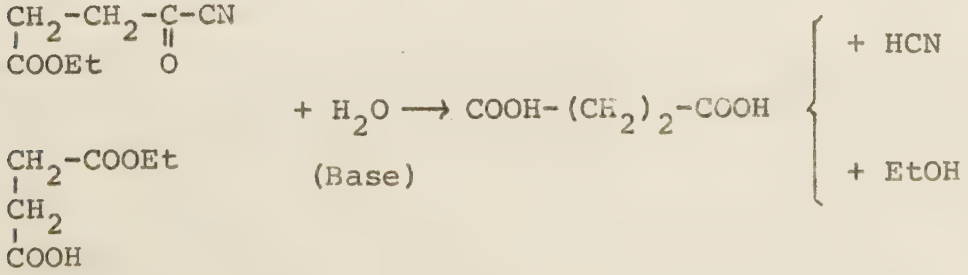


Il ne nous a jamais été donné d'isoler la lactone intermédiaire. Cependant, la distillation de nos produits de queues fournit certaines fractions où la chromatographie en phase vapeur révèle la présence constante, à la teneur de 5 à 10 %, d'une impureté inséparable. Les spectres infra-rouge de telles fractions présentent une faible raie à 1.773 cm^{-1}, ce qui donnerait à penser que l'impureté pourrait être la lactone (III).

Le traitement, par une base en solution aqueuse, de tous échantillons formés du mélange (I') et (II') conduit à de l'acide succinique : il est possible d'en isoler, dans les meilleures conditions, jusqu'à 90 % de la dose théorique. Cette coupure est classique. Elle s'observe sur tout composé possédant en α ou β d'une liaison éthylénique une fonction activante insaturée. Dans notre cas, les deux fonctions CO (ester) et CN s'associent pour sensibiliser la molécule à une hydrolyse dont les étapes se dérouleraient en sens rigoureusement inverse de la réaction que nous avons envisagée à la page 9.

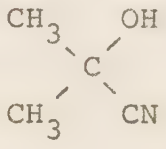


et s'achèveraient comme suit :

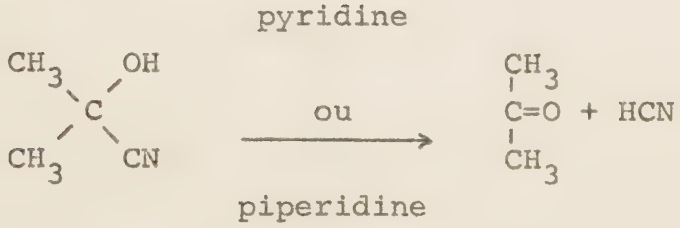


b) Ce réactif est l'acétone-cyanhydrine -

En milieu basique faible, l'acétone-cyanhydrine :

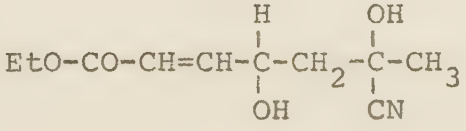


est génératrice d'acide cyanhydrique par réaction équilibrée.



AKREM et ses collaborateurs (15) ont été les premiers à mettre à profit la possibilité de cette scission pour réaliser des préparations de cyanhydrine. Nous avions espéré qu'il nous serait possible d'utiliser leur méthode.

L'emploi d'acétone-cyanhydrine nous a conduit aux composés déjà obtenus avec le cyanure de potassium. Une seule substance nouvelle s'y ajoute qu'on peut formuler :



Elle provient d'une réaction parasite de condensation entre notre matière première aldéhydique et l'acétone-cyanhydrine.

En conclusion, la présence de la fonction éther-sel R en γ de la fonction alcool dans la molécule d'une cyanhydrine éthylénique du type : R-CH=CH-CHOH-CN accentue à tel point la mobilité de l'hydrogène en α du CN qu'elle s'oppose à la préparation d'une telle cyanhydrine et, par voie de conséquence, rend irréalisable toute étude systématique de ses réactions.

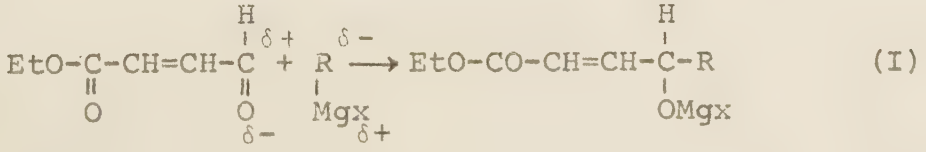
II - REACTIONS MAGNESIENNES

A) REACTIONS PRINCIPALES

Si, en solution éthérée, on ajoute progressivement un magnésien à l'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle (A), de telle manière que l'aldéhyde reste toujours en concentration suffisamment importante, il est possible d'envisager pour l'aldéhyde-ester deux manières différentes d'intervenir :

a) ou bien la fonction aldéhyde entre seule en jeu -

L'intervention de R-Mg-x provoque, en ce cas, la naissance d'un complexe métallique :



(I)

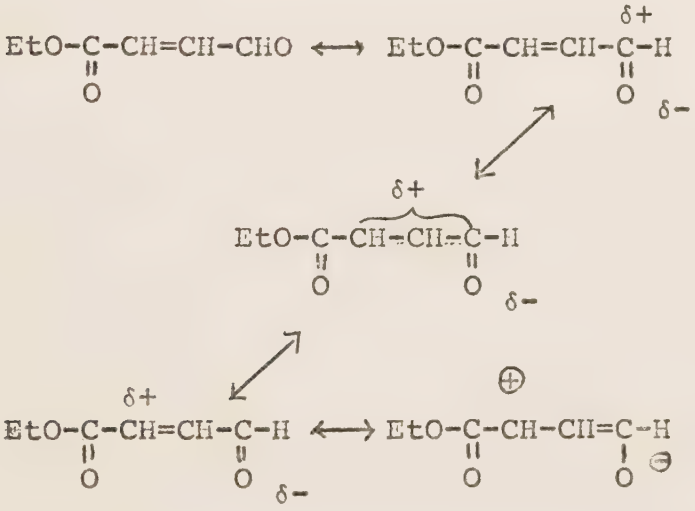
dont l'hydrolyse ultérieure engendre la production d'un alcool secondaire :

$$(I) + H_2O \qquad EtO\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}R \qquad (B)$$

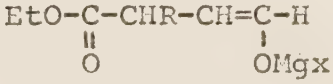
Cet alcool se forme toujours en abondance quel que soit R.

b) <u>ou bien la fonction aldéhyde et la double liaison éthyléni-entrent en jeu</u>

au cours de ce phénomène intervient une structure résonante.



Totalité ou partie du magnésien agit alors en donnant naissance à un complexe d'addition du type 1 - 4 :



$$EtO\text{-}C(=O)\text{-}CHR\text{-}CH{=}C(OMgx)\text{-}H \qquad (II)$$

L'hydrolyse de ce dernier composé donnera un aldéhyde ester saturé ramifié

$$EtO\text{-}CO\text{-}CHR\text{-}CH_2\text{-}CHO \qquad (C)$$

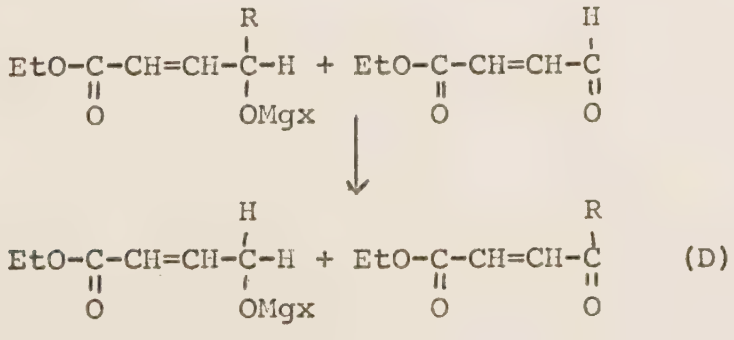
Il est possible d'isoler cet aldéhyde, en faible quantité, lorsque R est C_2H_5, en quantité plus importante, lorsqu'il est $(CH_3)_2$-CH ou $(CH_3)_3$-C. On n'en trouve pas trace pour R=CH_3.

Au surplus :

c) <u>l'addition du magnésien se faisant sur une solution initialement riche en aldéhyde</u> -

Une réaction de dismutation (6) a lieu ; elle consomme une fraction non négligeable du complexe (I) :

(I)



(III)

L'expérience montre, qu'au contact du magnésien, la cétone (D), apparue normalement sous la configuration trans, peut évoluer partiellement en la cétone ester éthylénique isomère de configuration cis. De son côté, le nouveau complexe (III) donnera, par hydrolyse, l'ester-alcool :

$$EtO\text{-}C\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2OH \quad \text{Trans} \qquad (E)$$

lequel, en fin de réaction, devrait donc s'accompagner mole pour mole d'ester cétonique (D).

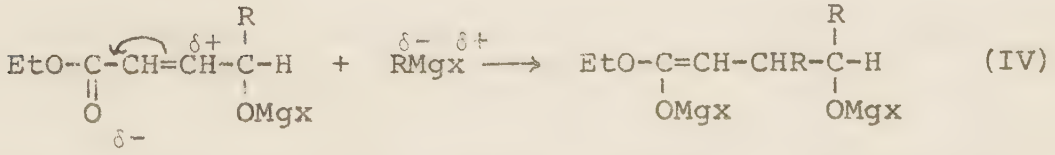
Comme (D) présente des fonctions réactives vis à vis des magnésiens, les faits observés ne sont donc pas aussi simples ; il y a lieu d'envisager une évolution secondaire de ce produit, comme il y a lieu d'ailleurs d'en envisager également une pour les complexes transitoires que nous avons noté (I), (II) et (III).

B) REACTIONS SECONDAIRES

En poursuivant l'addition du réactif magnésien dès lors que la concentration du milieu en aldéhyde A devient de plus en plus faible, tandis que celles en les complexes magnésiens (I), (II), (III) comme la cétone (D) s'accroissent régulièrement, il advient que ces quatre composés commencent à réagir, à leur tour, de façon non négligeable.

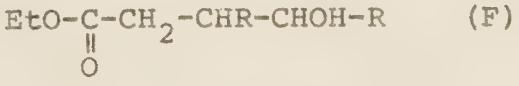
a) Avec le complexe (I) :

RMgx donne naissance à un produit d'addition du type 1-4 :



(IV)

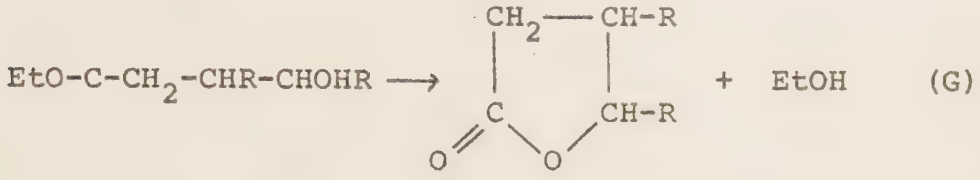
Lors de l'hydrolyse finale, ce complexe nouveau va fournir un ester-alcool secondaire saturé ramifié :



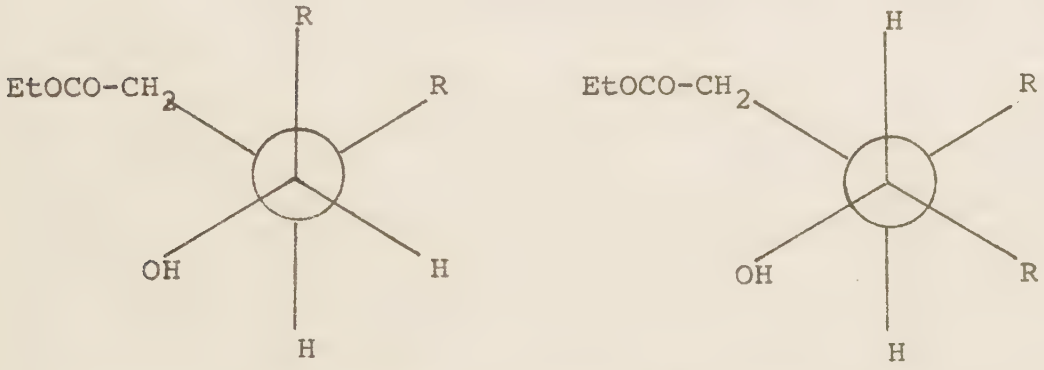
(F)

dont l'existence est possible sous les deux structures : thréo et érythro.

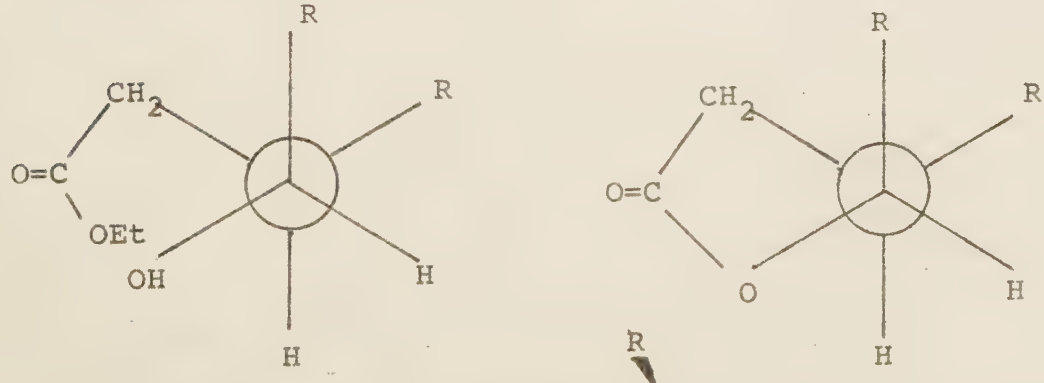
L'expérience montre qu'on n'isole pas ces esters-alcools mais, à leur place, les lactones qui en dérivent par élimination spontanée d'éthanol :



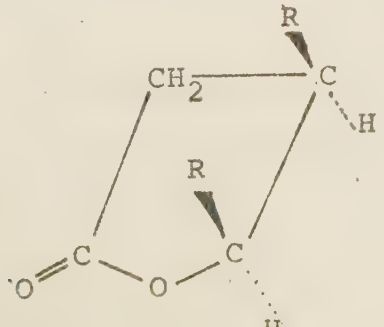
Si on représente F en projection de Newman :



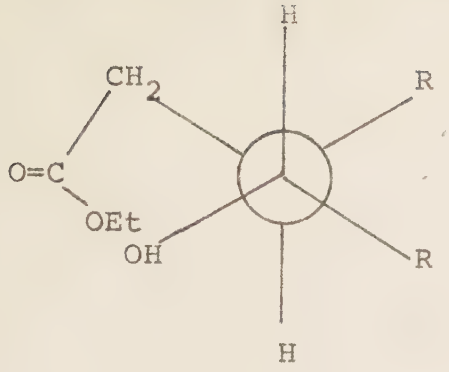
on se rend compte, en effet, qu'à chacun d'eux correspond une lactone différente :



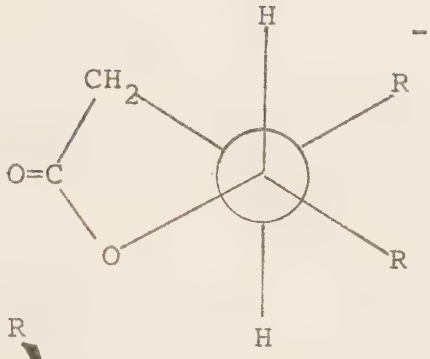
érythro



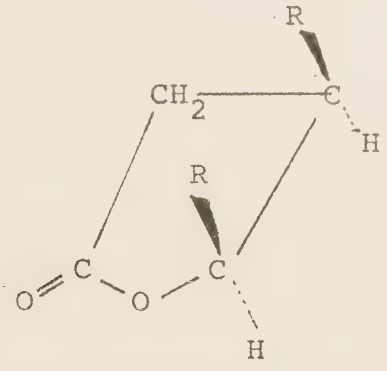
lactone cis



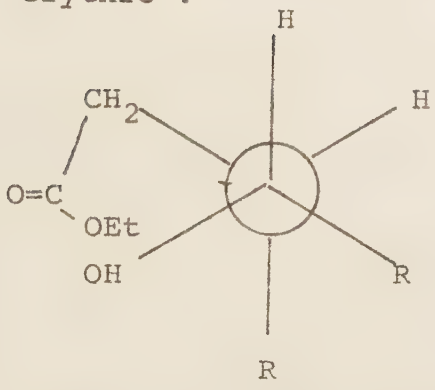
thréo

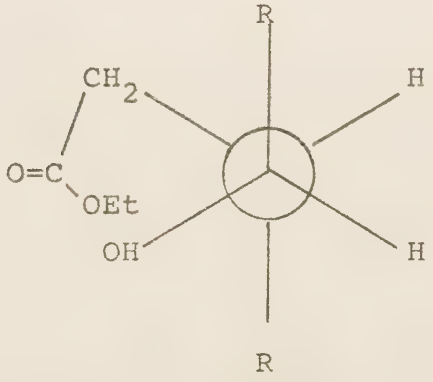


lactone trans

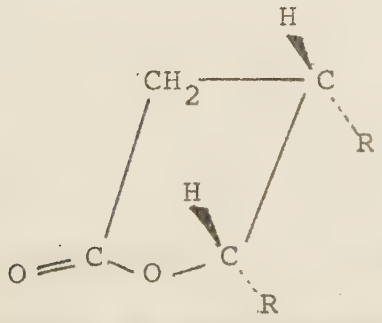


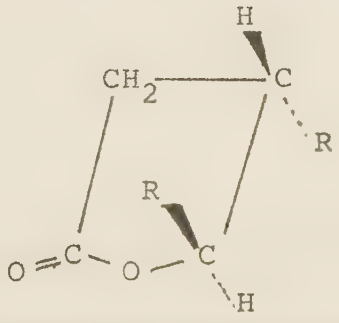
Tout autre représentation des composés thréo et érythro :





conduit aux mêmes lactones cis et trans isomères :



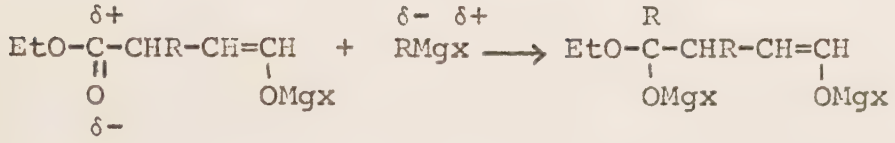


Ce sont, de toute manière, des mélanges inactifs de ces lactones cis et trans qui sont seuls isolables.

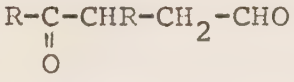
Du choix de R dépend, en grande partie, l'importance prise par la naissance des dialcoyl lactones (G) dans nos réactions magnésiennes.

b) Le complexe d'addition (II)

pourrait réagir à nouveau avec le magnésien pour engendrer



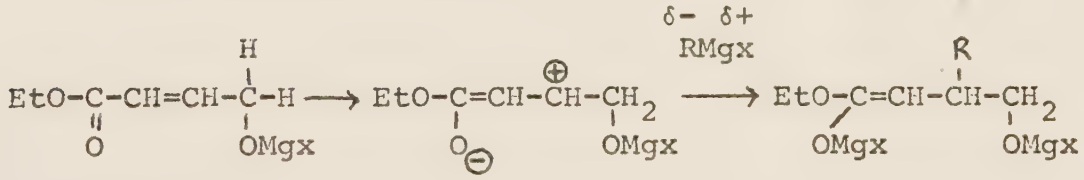
Ce dernier donnerait par hydrolyse l'aldéhyde cétone :



nous n'avons jamais isolé ce produit même dans le cas où le groupe R présente l'encombrement minimum.

c) Le complexe (III) pour sa part :

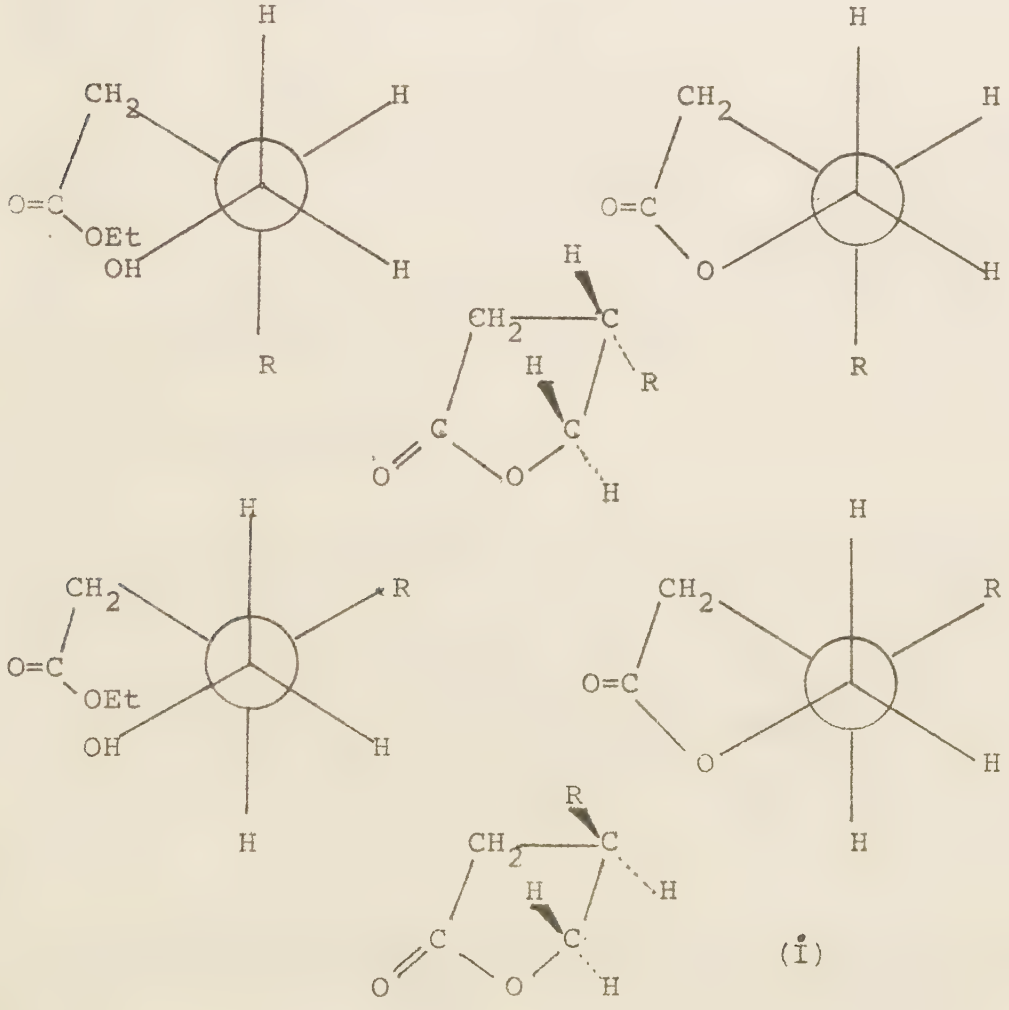
peut réagir sur RMgx par une addition 1-4 faisant intervenir la fonction éther-sel et la liaison éthylénique :



(III) (V)

Par hydrolyse, (V) donnera un ester-alcool primaire saturé :

Cet ester-alcool ne peut s'extraire, sans cyclisation, du milieu où il prend naissance. Il perd spontanément une molécule d'éthanol mais, exempt d'isomérie érythro-thréo, il ne peut fournir qu'une seule lactone ß substituée, dont on obtient le mélange d'isomères .



(I)

L'importance de cette réaction secondaire, au cours de nos traitements, reste toujours extrêmement limitée en raison du peu de complexe (III) formé par dismutation, mais nous avons pu vérifier que l'ester-alcool (E) réagissant sur un excès de réactif magnésien RMgx fournit,

quel que soit R, très facilement et avec des rendements élevés, les lactones β substituées (I). C'est là une nouvelle et avantageuse méthode de préparation de ces composés. Les rendements atteignent 90 % en produit distillé pour les méthyl et éthyl lactones ; ils restent compris entre 85 % et 30 % pour les isopropyl, pseudo-butyl et phényl-lactones.

De même l'action, sur les alcools-esters du type (B), de magnésiens pour lesquels le radical R est identique à celui de l'alcool, conduit avec des rendements voisins de 90 % (R = méthyle ou éthyle) ou de 40 % (R = isopropyle, tertiobutyle ou phényle) aux lactones β-γ disubstituées (G) cis et trans.

d) La cétone (D) :

née de la réaction de dismutation qui engendre le complexe (III), est elle-même sensible à l'action du magnésien en présence duquel elle apparaît. On peut s'attendre à la production d'un produit d'addition (VI), générateur, par hydrolyse, d'un ester-alcool tertiaire (J) :

$$\underset{(D)}{EtO\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}R} + RMgx \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{(VI)}{EtO\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OMgx}{\underset{|}{C}}}}\text{-}R} \xrightarrow{H_2O} \underset{(J)}{EtO\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}COH(R)_2}$$

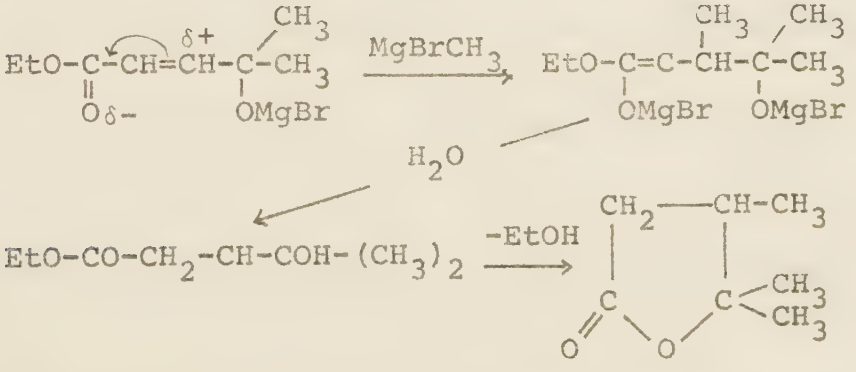
Nous n'avons jamais observé la formation de cet alcool dans nos réaction magnésiennes avec l'aldéhyde-ester, pour la seule raison, apparemment, que la quantité de cétone

mise en jeu dans ces conditions est trop faible pour donner lieu à réaction appréciable.

Nous avons cependant confirmé la possibilité de transformer (D) en (J) lorsqu'on opère sur des doses notables de cétone.

Ayant préparé une certaine quantité de la méthylcétone trans ($R=CH_3$) par oxydation chromique de l'alcool-ester secondaire correspondant, son traitement par le magnésien du bromure de méthyle nous a fourni l'alcool tertiaire attendu. La réaction n'est d'ailleurs pas simple car elle se complique d'une addition 1-4 faisant intervenir liaison éthylénique et fonction ester ; là encore, comme dans les réactions mettant en jeu l'aldéhyde et un excès de magnésien, il se forme une lactone par élimination spontanée d'éthanol.

Cette lactone qui, cette fois, est du type βγγ trisubstitué accompagne en sous-produit l'alcool tertiaire principal :

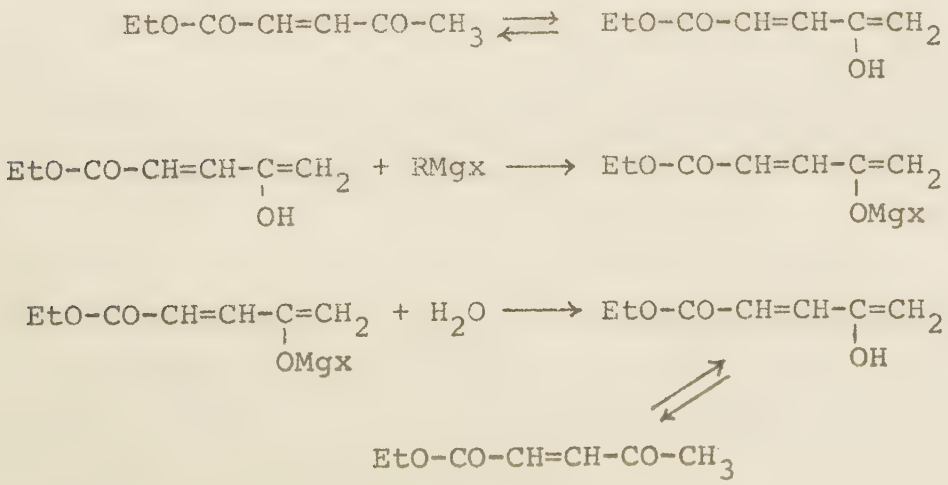


Si l'on utilise une dose suffisante de magnésien, cette lactone peut même constituer le résultat exclusif de l'opération.

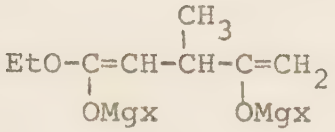
Il y a lieu de noter que la réaction présente une curieuse singularité dans le cas où, par défaut de réactif magnésien, elle n'intéresse pas ou semble ne pas intéresser la totalité de la cétone mise en oeuvre et qu'on se trouve ainsi en mesure de récupérer cette cétone apparemment intacte.

Le spectre de R. M. N. de la cétone récupérée montre très nettement qu'elle n'est plus constituée du seul isomère "trans" mis à l'origine en réaction mais qu'elle se comporte comme un mélange de cet isomère avec l'isomère "cis". Cela conduirait à admettre la réalité d'une transposition partielle, au cours d'une opération durant laquelle liaison éthylénique et fonction carbonyle semblent rester respectées. Nous n'en voyons d'autre explication que la suivante :

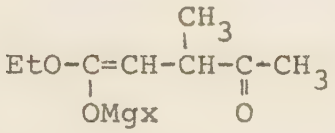
La cétone trans, supposée respectée, serait plus exactement une cétone régénérée. Elle proviendrait de l'hydrolyse du complexe magnésien ayant pris naissance à partir d'une forme énolique concurrente de la forme classique:



La genèse de l'isomère cis peut se concevoir en faisant intervenir un complexe d'addition 1-4 tel que :



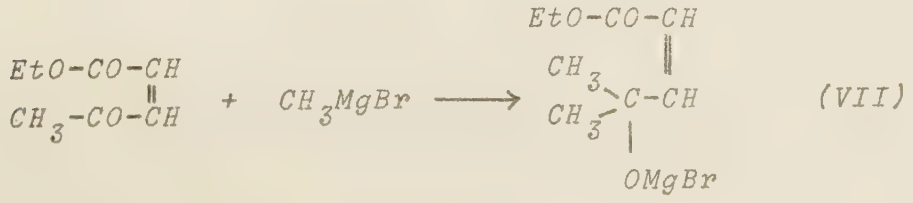
ou peut-être même seulement :



Ces complexes autorisent, l'un aussi bien que l'autre, une libre rotation entre les carbones 2 et 3. La formation des cétones éthyléniques isomères cis*

- - - - - - - - -

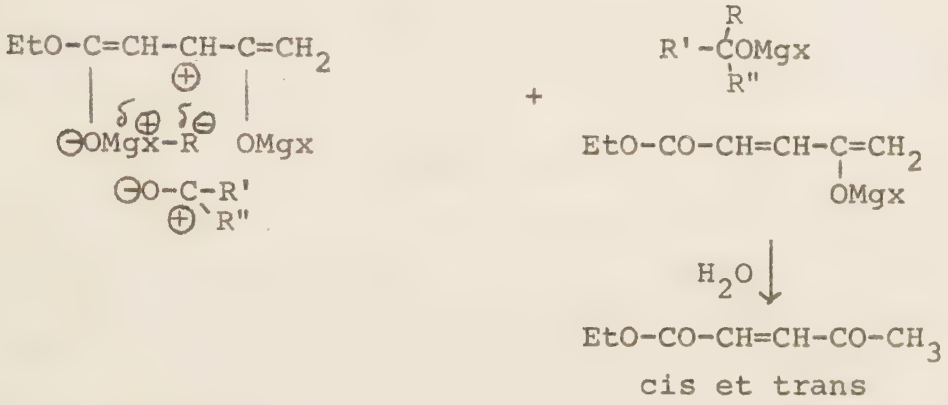
** N. B. - L'isomère cis fourni de cette manière peut, pour son propre compte, réagir avec le magnésien et, par une voie parallèle à celle que nous avons envisagé à la page 23 pour l'isomère trans, donner :*



(VII)

(suite page 27)

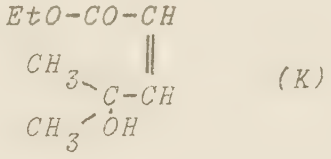
et trans s'expliquerait en considérant ces complexes comme des sources de magnésien vis à vis d'une molécule plus réactive :



- - - - - - - -

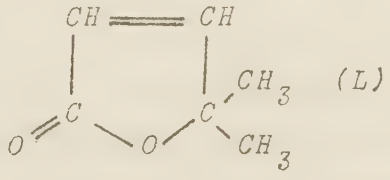
(suite de la page 26)

(VII), par hydrolyse, conduit à un alcool-ester tertiaire cis (K) isomère stérique de l'alcool (J) :



(K)

Par élimination spontanée d'éthanol, (K) donne un buténolide (L) :



(L)

Cette suite de réactions est décelable dans le cas où l'on fait réagir le magnésien du bromure de méthyle sur une quantité notable de cétone-ester (D).

Il convient d'observer qu'au cours des réactions magnésiennes réalisées avec l'oxo-4 crotonate d'éthyle la cétone (D) née par dismutation, cétone qui, elle aussi, a été en contact avec le magnésien, se présente, lorsqu'il est possible de l'isoler, comme étant également un mélange d'isomères cis et trans.

Enfin, dans ces mêmes réactions, lorsque le magnésien est en défaut et qu'il est possible de retrouver de l'aldéhyde-ester intact en fin de traitement, il est fort possible que cet aldéhyde récupéré apparaisse de son côté comme un mélange contenant un peu de variété cis puisque une chromatographie y révèle la présence d'un petit pic qui précède celui attribuable à l'aldéhyde trans.

Nous n'avons jamais isolé le produit responsable de ce pic, mais le spectre de R. M. N. du mélange fait apparaître, à côté des signaux attribuables au composé trans des signaux très faibles qu'il n'est pas déraisonnable d'attribuer à l'isomère cis. Des preuves formelles à l'appui d'une telle hypothèse nous manquent. Nous ne saurions, dans ces conditions, en affirmer l'exactitude.

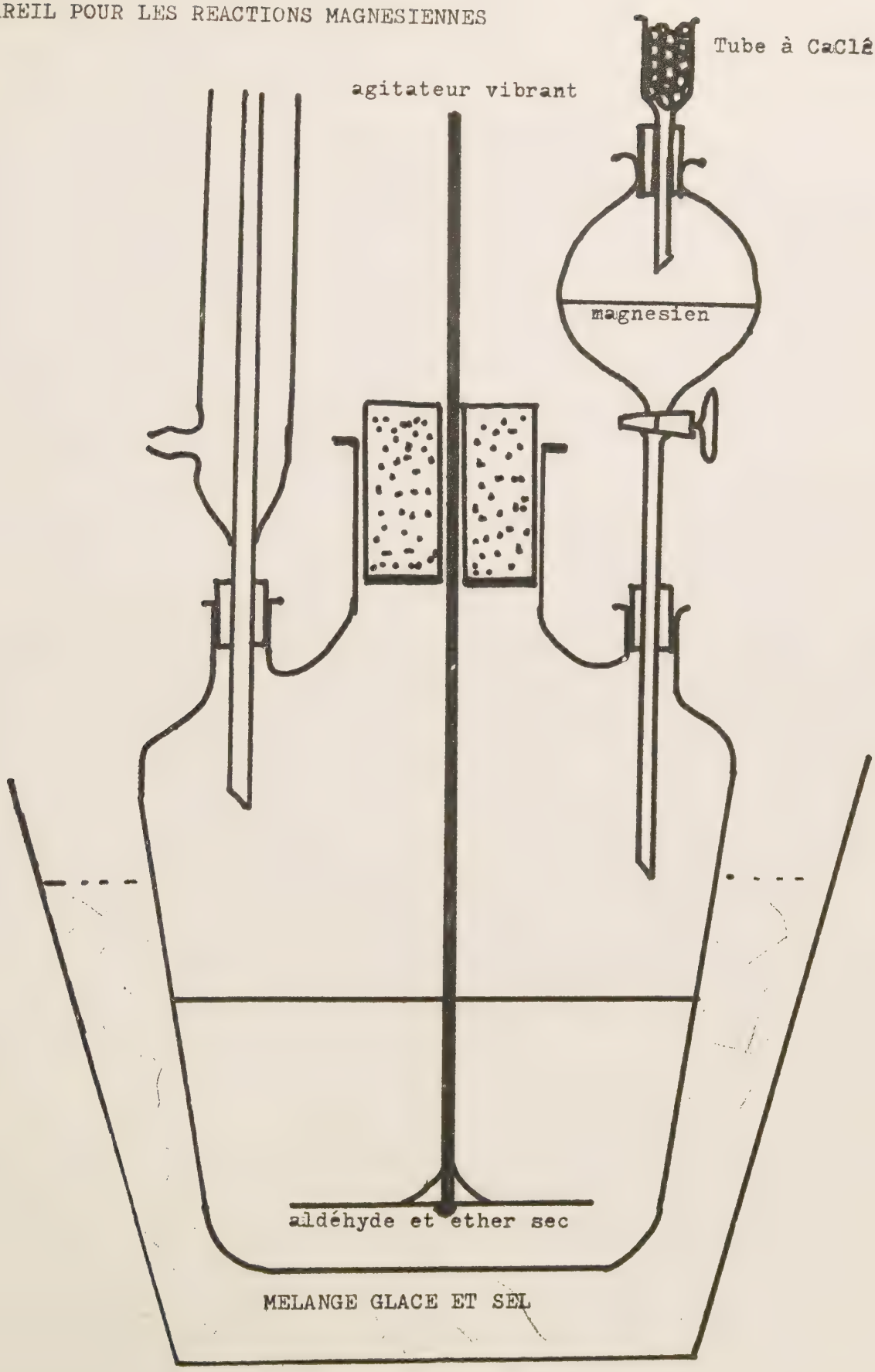
Il est hors de doute qu'au cours des réactions magnésiennes auxquelles nous avons soumis notre aldéhyde-ester éthylénique tous les composés que nous avons notés de (A) à (Ĩ) se forment. Nous les avons identifiés avec plus ou moins de facilité dans nos mélanges selon qu'ils s'y trouvaient en plus ou moins grande abondance, cette dernière dépendant étroitement des conditions expérimentales adoptées et du choix du réactif magnésien réalisé.

Il était à priori possible d'imaginer l'éventualité d'une addition 1-2 faisant intervenir la fonction éther sel. La présence en bout de chaine de la fonction aldéhyde extrêmement réactive nous a fait rejeter une telle éventualité.

C) INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES :

L'importance relative prise par les diverses réactions auxquelles nous venons de consacrer le paragraphe précédent, réactions qui se succèdent ou se concurrencent lors du traitement de l'oxo-4 crotonate d'éthyle par des réactifs magnésiens, est sous la dépendance étroite de plusieurs facteurs : la disproportion plus ou moins forte entre la dose de l'aldéhyde traité et celle du réactif par lequel on le traite, l'ordre dans lequel les deux produits sont mis en présence (verser l'aldéhyde dans la solution magnésienne n'est pas équivalent à l'opération inverse), la rapidité avec laquelle est menée l'opération, la présence ou l'absence, dans le milieu, d'agents catalytiques tels que CuCl.

APPAREIL POUR LES REACTIONS MAGNESIENNES



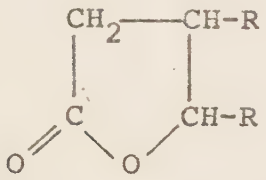
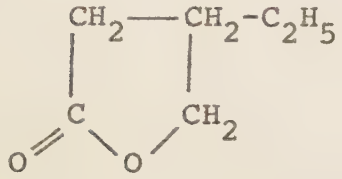
Elle est également liée au choix du réactif magnésien mis en oeuvre. Nous avons jugé intéressant de nous attacher tout spécialement à l'étude de ce point particulier et, dans cet ordre d'idées, de comparer les résultats de l'action sur l'oxo-4 crotonate d'éthyle, action menée dans des conditions par ailleurs identiques, des organomagnésiens aliphatiques à molécules de plus en plus encombrées, CH_3MgBr, C_2H_5MgBr, $(CH_3)_2CHMgBr$, $(CH_3)_3CMgCl$ et d'un magnésien aromatique C_6H_5MgBr.

Toutes nos opérations ont été réalisées suivant un mode opératoire sensiblement constant que nous décrirons en détail plus loin (voir page 72) ; de légères variantes y étant tout au plus apportées, selon l'attention plus particulière que nous portions à l'influence de tel ou tel facteur de la réaction. Le mélange des réactifs étant réalisé, une hydrolyse des complexes magnésiens, par de la glace additionnée de $ClNH_4$ précédait une extraction, par de l'éther, des produits de la réaction. Convenablement séchée, la solution éthérée nous fournissait un échantillon de mélange brut, que nous soumettions à analyse chromatographique. Les pics obtenus étaient identifiés par comparaison avec ceux donnés par des produits de référence. La détermination de leurs surfaces fournissait les proportions relatives des constituants en présence dans le mélange analysé.

1) Influence du mode d'addition des réactifs -

La vitesse d'addition du magnésien à l'aldéhyde joue un rôle très net sur la composition finale des produits obtenus. Nous avons réalisé avec le magnésien de bromure d'éthyle deux expériences :

TABLEAU 1

COMPOSES PRESENTS dans le MELANGE ANALYSE R = C_2H_5		ORIGINE	Addition en 1 seule fois α		Addition goutte à goutte β	
EtO-CO-CH=CH-CHO	(A)	Régénéré à partir de l'énolate	7,40 %		18 %	
EtO-CO-CH=CH-CHOH-R	(B)	Addition 1-2	67 %		55 %	
EtO-CO-CH_2-CH(C_2H_5)-CHO	(C)	Addition 1-4	13 %	24 %	5 %	25 %
 cis et trans	(G)	Additions 1-2 et 1-4	11 %		20 %	
EtO-CO-CH=CH-CO-C_2H_5	(D)	Dismutation	0,8 %		1 %	
	(Ĭ)	Dismutation et addition 1-4	0,7 %		1 %	
EtO-CO-CH=CH-CH_2OH	(E)	Dismutation	négligeable		négligeable	

α) en ajoutant le magnésien d'un seul coup

β) en ajoutant le magnésien goutte à goutte.

Le tableau (I) résume les résultats obtenus dans les deux cas. On peut noter que l'addition brutale du magnésien :

- freine la formation de l'énolate (7,50 < 18 % de A)
- favorise la formation de l'alcool (67 > 55 % de B).
- influence peu la naissance des substances formées par dismutation (2 % 1,6 % D + Î) et guère davantage celle des produits formés par addition 1-4 (24 + 25 % C + G) encore que la répartition de ces derniers composés dans le mélange total soit différente dans l'un et l'autre cas.

Il est difficile d'expliquer ces divergences, mais il est intéressant d'en connaître l'existence, ne serait-ce que pour se placer dans les conditions les plus favorables à la production de l'alcool par exemple.

2) Rôle du catalyseur CuCl -

L'influence d'un catalyseur d'addition 1-4 tel que CuCl (10) paraît certaine sur nos réactions. Nous avons comparé les réactions, avec ou sans CuCl, du bromure d'éthyle magnésium sur l'aldéhyde-ester. Deux opérations ont été réalisées, l'une dans laquelle une mole de réactif magnésien a été opposée à une mole d'aldéhyde, l'autre dans laquelle deux moles de réactif magnésien ont été utilisées pour ce faire.

TABLEAU 2 — 1 MOLE de C_2H_5MgBr + 1 MOLE d'ALDEHYDE-ESTER

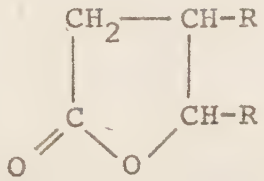
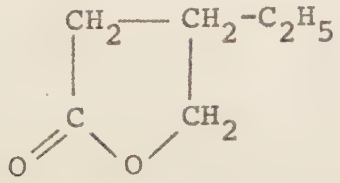
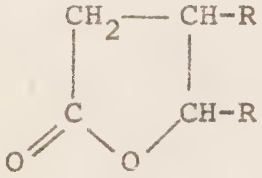
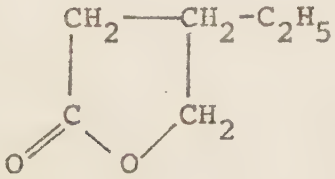
COMPOSES PRESENTS dans le MELANGE ANALYSE R = C_2H_5		ORICINE	Sans CuCl	Avec CuCl
EtO-CO-CH=CH-CHO	(A)	Régénéré à partir de l'énolate	28 %	27 %
EtO-CO-CH=CH-CHOH-R	(B)	Addition 1-2	63,5 %	62 %
EtO-CO-CH_2-$CH(C_2H_5)$-CHO	(C)	Addition 1-4	7 %	9,5 %
 cis et trans	(G)	Additions 1-2 et 1-4	0,4 %	0,6 %
EtO-CO-CH=CH-CO-C_2H_5	(D)	Dismutation	0,5 %	0,5 %
	(I)	Dismutation et addition 1-4	0,1 %	0,1 %
EtO-CO-CH=CH-CH_2OH	(E)	Dismutation	0,5 %	0,3 %

TABLEAU 3 — 2 MOLES de C_2H_5MgBr + 1 MOLE d'ALDEHYDE-ESTER

COMPOSES PRESENTS dans le MELANGE ANALYSE R = C_2H_5		ORIGINE	Sans CuCl	Avec CuCl
EtO-CO-CH=CH-CHO	(A)	Régénéré à partir de l'énolate	2,5 %	1,5 %
EtO-CO-CH=CH-CHOH-R	(B)	Addition 1-2	36 %	16 %
EtO-CO-CH_2-$\underset{C_2H_5}{CH}$-CHO	(C)	Addition 1-4	5 %	4,5 %
 cis et trans	(G)	Additions 1-2 et 1-4	40 %	73 %
EtO-CO-CH=CH-CO-C_2H_5	(D)	Dismutation	9 %	2,5 %
	(I)	Dismutation et addition 1-4	6 %	1,5 %
EtO-CO-CH=CH-CH_2OH	(E)	Dismutation	1,5 %	1 %

Les tableaux II et III résument nos résultats. Ils prouvent que CuCl favorise la formation des composés d'addition 1-4 sources des lactones β γ substituées.

3) Influence de l'encombrement du magnésien -

La comparaison de tableaux IV et V indique que les proportions des composés, simultanément produits, dépendent de l'encombrement du magnésien.

Lorsque ce dernier, quel qu'il soit, est utilisé à la dose d'une mole pour une mole d'aldéhyde-ester :

- la production d'alcool-ester secondaire (B) prend toujours le pas sur toutes les autres, mais ce privilège s'estompe au fur et à mesure que l'encombrement du groupe R va s'amplifiant
- l'aldéhyde saturé (C) se forme en d'autant plus grande abondance que l'encombrement du radical R va croissant
- la naissance des lactones β γ bisubstituées (G) suit une loi analogue à celle qui gouverne la production d'aldéhyde saturé.

La proportion d'aldéhyde non transformé semble dépendre assez peu de l'encombrement de R ; la formation des produits de dismutation semble elle-même peu sensible à la variation de cet encombrement, le radical isopropyle semblant être le plus favorable à la production de cétone D aussi bien que de lactone mono-substituée I.

REACTIONS REALISEES avec 1 MOLE d'ALDEHYDE et 1 MOLE de MAGNESIEN

TABLEAU IV

	Aldéhyde-ester (A)	Aldéhyde-ester saturé (C)	Cétone ester (D)	Lactone disubstituée (G)	Alcool ester (B)	Lactone mono-substituée (I)
CH_3MgBr	17 %	1 %	1 %	1 %	79 %	1 % + alcool
C_2H_5MgBr	25 %	7 %	1 %	2 %	69 %	1 % + alcool
$(CH_3)_2$-CHMgBr	17 %	17 %	5 %	11 %	46 %	4 % + alcool
$(CH_3)_3CMgCl$	15 %	17 %	2,5 %	16 %	47 %	0 % + alcool
MgBr	16 %	0 %	2 %	22 %	59 %	1 % + alcool
Réaction	Aldéhyde Régénéré	Addition 1-4	Dismutation	Addition 1-2 Addition 1-4	Addition 1-2	Dismutation Addition 1-4

REACTIONS REALISEES avec 1 MOLE d'ALDEHYDE et 2 MOLES de MAGNESIEN

TABLEAU V

	Aldéhyde ester (A)	Aldéhyde-ester saturé (C)	Cétone ester (D)	Lactone disubstituée (G)	Alcool-ester (B)	Lactone mono-substituée (I)
CH_3MgBr	0,5 %	0 %	0,5 %	98,5 %	0 %	0,5 %
C_2H_5MgBr	2,5 %	5 %	9 %	40 %	36 %	6 % + alcool
$(CH_3)_2$-CHMgBr	2 %	17 %	10 %	36 %	36 %	5 % + alcool
$(CH_3)_3$-CMgCl	7 %	17 %	5 %	35 %	36 %	0 % + alcool
	0,5 %	0 %	4 %	83,5 %	7 %	5 %
Réaction	Aldéhyde	Addition 1-4	Dismutation	Addition 1-2 Addition 1-4	Addition 1-2	Dismutation Addition 1-4

4) Etude de l'évolution de la réaction au cours de l'addition progressive du magnésium -

Il nous a paru intéressant de suivre pas à pas, au fur et à mesure de l'addition du réactif magnésien à la solution aldéhydique, l'évolution progressive de chacun des produits en réaction. A cet effet, des prélèvements successifs ont, à intervalles de temps réguliers, été faits dans le milieu réactionnel. Une chromatographie, réalisée sur le produit brut de leur hydrolyse, fournissait, chaque fois, les moyens d'évaluer la composition de ce produit.

Nous avons opéré avec deux magnésiens distincts : l'un peu encombré, celui du bromure d'éthyle, l'autre encombré au maximum, celui du chlorure de terbutyle. Les courbes traduisent, en fonction du temps, la manière dont progresse leur réaction sur l'oxo-4 crotonate d'éthyle.

Au maximum de concentration en alcool secondaire (B) correspond, lorsqu'on emploie le magnésien du bromure d'éthyle, le début de formation des lactones β γ substituées (courbe 6). Cette observation s'accorderait avec l'hypothèse de l'existence d'une différence importante entre les vitesses des réactions de saturation en 1-2 et en 1-4, dans le cas où on utilise un magnésienpeu encombré. La même expérience réalisée avec le magnésien du chlorure de terbutyle conduit à des courbes d'allure beaucoup moins nettes (courbe 7). L'aldéhyde-ester (A) disparaît de façon irrégulière. La formation de l'alcool-ester secondaire (B) ne passe pas par un maximum accusé, comme c'était le cas pour les réactions réalisées avec C_2H_5MgBr. Les lactones (G) apparaissent beaucoup plus tardivement. Si nous comparons

TABLEAU 6

C_2H_5MgBr + ALDEHYDE-ESTER

temps en mn	aldéhyde ester (A)	aldéhyde ester saturé (C)	cétone ester (D)	lactone mono-substituée (I)	lactone disubs-tituée (G)	alcool ester (B)
2	98					2
4	96					4
6	90	1				9
8	88	1				11
10	70	6				24
12	66	6				28
14	60	7				33
16	53	7				40
18	44	6				50
20	39	7				54
22	32	12				56
24	28	12				60
26	26	9				65
28	23	10				67
30	22	11			1	66
32	22	11			1	66
34	22	11	0,5	0,5	3	64
			1 mole de magnésien			
36	23	11	0,5	0,5	7	58
38	20	11	0,5	0,5	11	57
40	20	13	0,5	0,5	12	54
			addition 20 cc à la fois			
42	12	12	0,5	0,5	30	45
44	12	12	0,5	0,5	31	44

Courbe 6

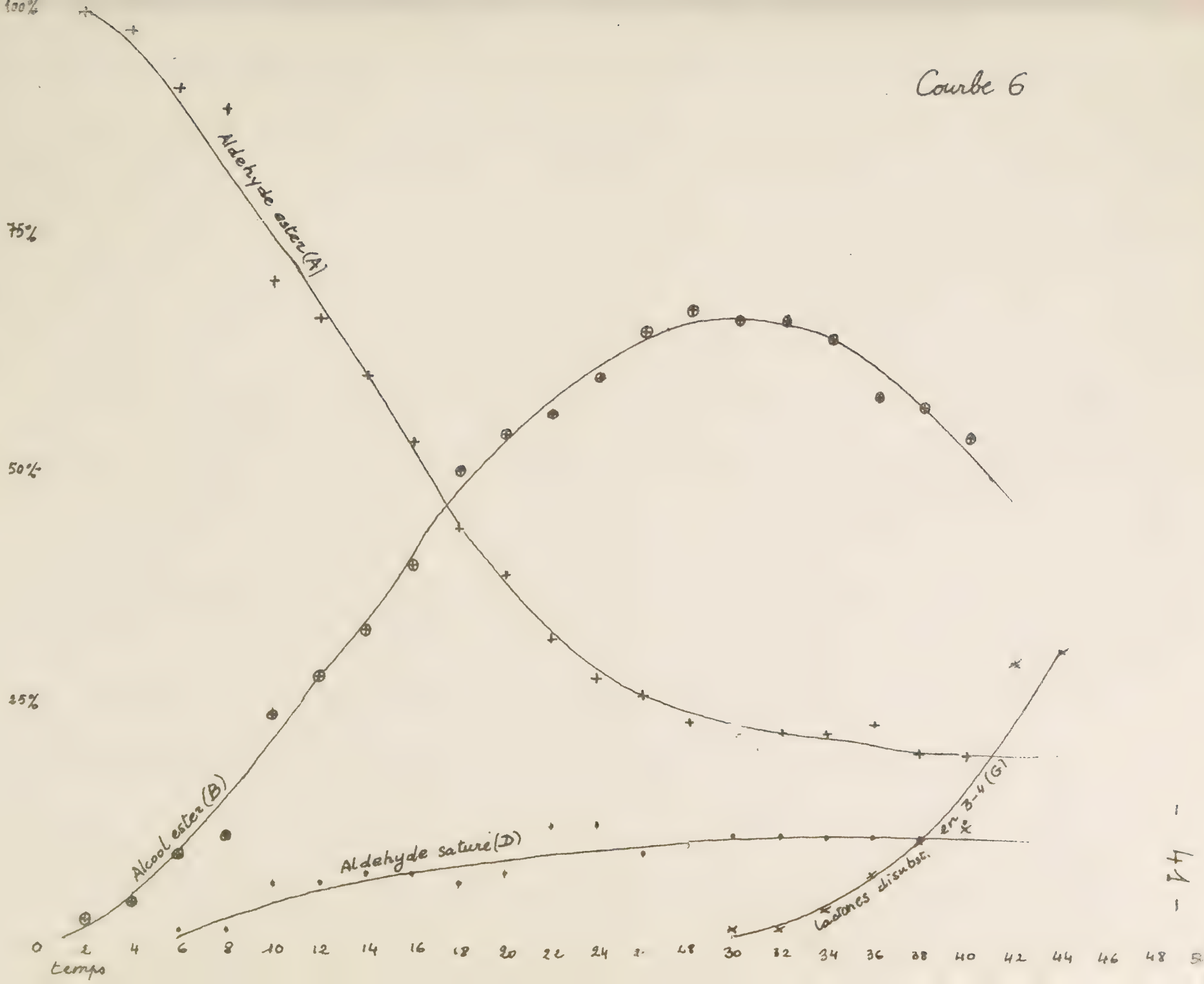
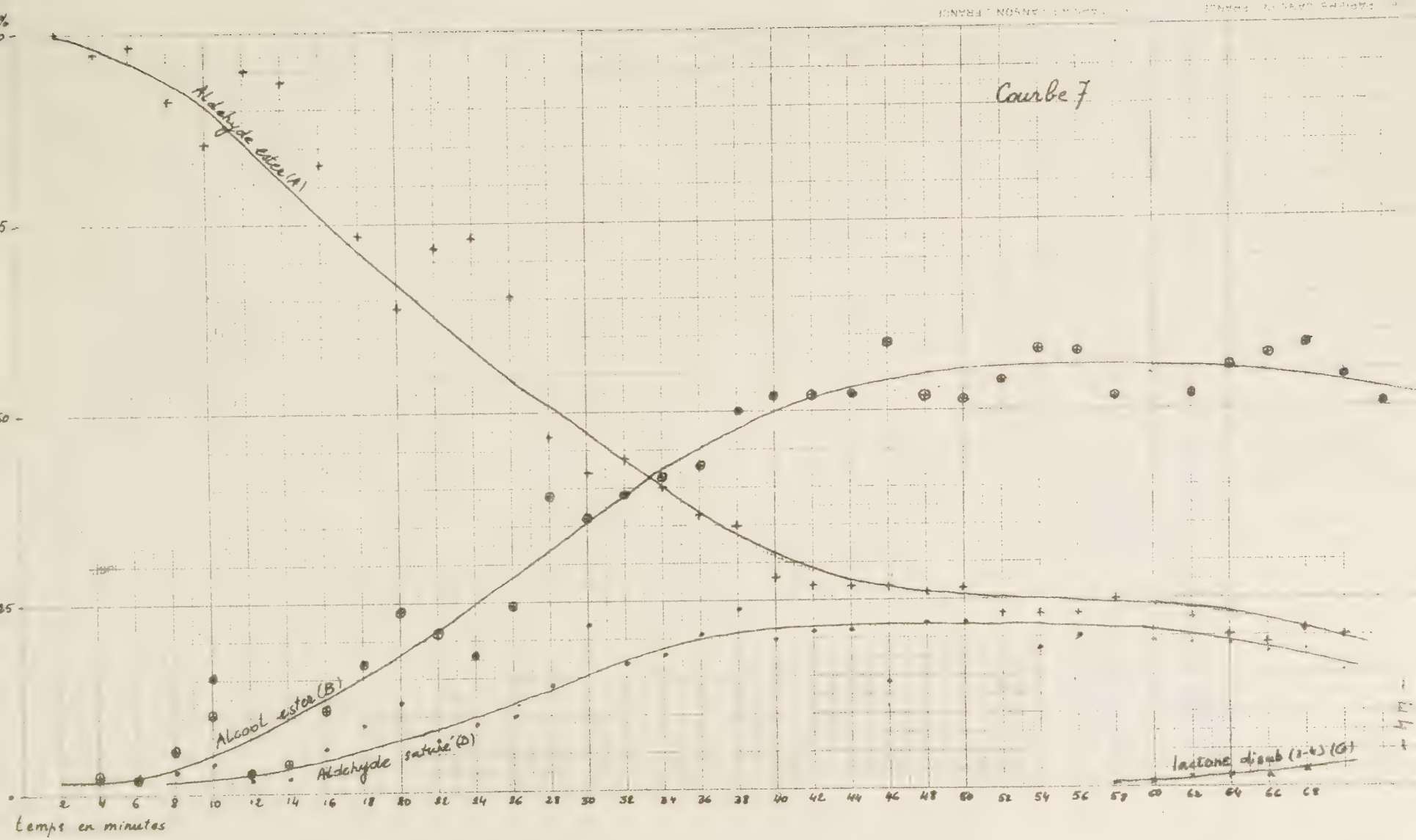

100%
75%
50%
25%
Aldehyde ester (A)
Alcool ester (B)
Aldehyde saturé (D)
en 3-4 (G)
Lactones disubst.
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
temps

TABLEAU 7 $(CH_3)_3MgCl$ + ALDEHYDE-ESTER

temps en mn	aldéhyde ester (A)	aldéhyde ester saturé (C)	cétone ester (D)	alcool ester (B)	lactone βγ substituée (G)
2	100				
4	97,5			2,5	
6	98			2	
8	91	3		6	
10	85,50	4		10,5	
12	95	2		3	
14	94	2		4	
16	83	6		11	
18	74	9		17	
20	64	12		24	
22	72	7		21	
24	73	9		18	
26	65,5	10		24,50	
28	47	14		39	
30	42	22		36	
32	44	17		39	
34	40,50	18		41,50	
36	36,50	20,50		43	
38	35	24		50	
40	28	20		52	
42	27	21		52	
44	27	21		52	

temps en mn	(A)	(C)	(D)	(B)	(G)
		1 mole de magnésien			
46	27	14		59	
48	26	22		52	
50	26,5	22		51,50	
52	23	23		54	
54	23	18,50		58,50	
56	23	20		57	
58	25	17,50	1	56	0,5
60	21	20	1,25	57,25	0,5
61	25	20	1,30	52,30	1,40
62	23	19	1,30	55,80	1,50
66	20	19	1,50	57	2,50
68	19	18	2	58,25	2,75
70	21	20	2	54,25	2,75
72	20	25	2	51	4


Courbe 7
Aldehyde ester (A)
Alcool ester (B)
Aldehyde saturé (D)
lactone diénb (3-4) (G)
Temps en minutes

les allures des courbes (6) et (7) relatives aux concentrations en (B), (C) et (G), nous pouvons noter que (G) se forme, semble-t-il, presque exclusivement à partir de (B) pour la réaction utilisant le bromure d'éthyl magnésium, alors que, pour le magnésien de chlorure de terbutyle, (G) paraît se former surtout à partir de (C).

En conclusion

L'étude que nous avons entreprise, de l'action des réactifs magnésiens sur l'oxo-4 crotonate d'éthyle apporte une contribution à celle, plus générale, de l'action de ces mêmes réactifs sur les molécules polyfonctionnelles du type :

$$Z\text{-}CH{=}CH\text{-}COOEt$$

J. Munch Petersen (10) dans une publication étoffée fait état des travaux de nombreux auteurs ayant choisi $Z = H, R, OR, NR_2$.

Nous avons, pour notre part, étendu cette série de recherches aux cas ci-dessous :

$Z = -CHO, \quad -CO-CH_3, \quad -CHROH$ avec

$R = H, \quad CH_3, \quad C_2H_5, \quad -CH-(CH_3)_2, \quad -C(CH_3)_3$ et $-C_6H_5$.

Notre étude a ceci de particulier qu'elle met en jeu des substances dont le groupement Z est lui-même réactif vis à vis des magnésiens et peut dans certains cas lorsqu'il présente la fonction carbonyle, entrer en résonnance avec le reste -CH=CH-COOEt.

Nos résultats montrent que, lorsqu'elles sont présentes, la fonction aldéhyde ou la fonction cétone réagissent en premier lieu, de façon prépondérante. Elles le font surtout par addition 1-2 et d'une moindre manière par addition 1-4, ce qui est en accord avec les observations de Stevens (9), en particulier, relatives à l'aldéhyde crotonique.

Nos réactions se rapprochent aussi de celle déjà décrites dans la littérature dès lors que Z étant transformé en le complexe magnésien d'un alcool ester la molécule demeure capable dans une deuxième phase de réagir par sa fonction éther sel avec ou sans participation de la double liaison éthylénique.

Bien que l'encombrement du reste $-OC_2H_5$ soit restreint il n'y a aucune addition du type 1-2 sur le seul groupe carbonyle de la fonction ester. Une addition du type 1-4, faisant intervenir la double liaison éthylénique est par contre de règle ; elle est sous la dépendance de l'encombrement du magnésien mis en oeuvre. Le résultat d'une telle addition est la formation d'un alcool ester saturé qui évolue vers une lactone mono, di, ou trisubstituée, suivant sa classe. Cette méthode de préparation de telles lactones est avantageuse ; elle donne un intéressant moyen d'accès à ces composés.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

I - PREPARATION de l'OXO-4 BUTENE-2 OATE d'ETHYLE TRANS

L'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle trans :

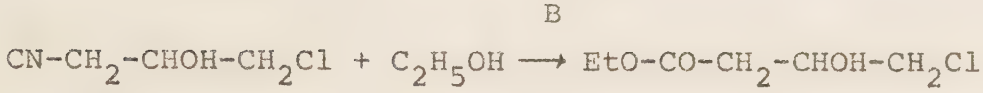
EtO-CO-CH=CH-CHO

peut se préparer à partir de l'épichlorhydrine. C'est ainsi que nous l'avons, tout d'abord, obtenu. Cinq opérations successives sont alors nécessaires, que précisent les réactions ci-contre :

A

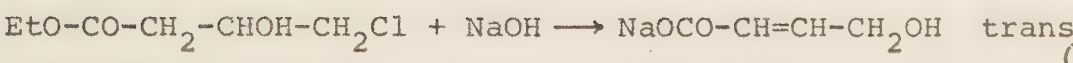
chloro-4 hydroxy-3 butyronitrile (1)

B



chloro-4 hydroxy-3 butyrate d'éthyle (2)

C



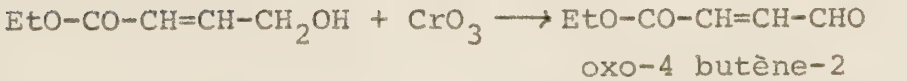
suivi de :

hydroxy-4 butène-2 oïque trans

D

hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle trans (4)

E



oxo-4 butène-2 oate d'éthyle trans (5)

Par la suite, nous avons pu nous procurer, dans le commerce, le nitrile-alcool halogéné (I), ce qui a réduit, aux quatre seules dernières opérations, la préparation de l'ester aldéhyde (5).

Malgré sa longueur, ce procédé reste préférable à tout autre concurrent. Il fournit l'aldéhyde, bien plus économiquement et dans un meilleur état de pureté que celui qui pourrait faire appel à l'oxydation du crotonate d'éthyle par SeO_2 (5).

Les réactions A et B sont depuis longtemps classiques (16) (17). La réaction C a dû être mise au point pour nous donner des résultats satisfaisants, de même que les réactions D et E, qui n'avaient fait l'objet que d'études sommaires (5).

A) Préparation du chloro-4 hydroxy-3 butyronitrile -

Le rendement de cette synthèse, lorsqu'on doit la réaliser, s'élève à près de 75 %. Le nitrile est bien connu. Son spectre de R. M. N. n'avait pas été décrit ; nous en donnons les détails en fin d'exposé (tableau II , spectre des matières premières : page 130).

B) Préparation du chloro-4 hydroxy-3 butyrate d'éthyle -

Nous avons apporté quelques modifications à l'appareillage utilisé par A. BROCHE et R. RAMBAUD (18) en substituant un long tube de gros diamètre au ballon classique. Le contact entre HCl et la solution éthérée de

nitrile est meilleur, la saturation plus rapide. L'élimination de l'acide en excès et de l'éther en fin de saturation demande à être menée avec précaution, sous peine d'emballement fâcheux : il est prudent de la commencer sur un liquide encore très froid (-15°) qu'on laisse très lentement revenir à la température ambiante pendant le passage du courant d'air. Le rendement de l'estérification est assez capricieux. Il se situe entre 50 et 65 % selon les opérations, que nous avons toujours menées sur des doses constantes de nitrile (m = 100 g).

L'ester-alcool a été mainte fois décrit. Son spectre de R. M. N. n'était pas signalé dans la littérature ; on en trouve les détails à la page 130 (spectres des matières premières).

C) Préparation de l'hydroxy-4 butène-2 oïque trans -

$$HO\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2OH \quad \text{trans}$$

Cette préparation est assez délicate car, selon qu'elle est plus ou moins correctement conduite, elle fournit, à côté de l'acide-alcool éthylénique cristallisé attendu, des masses variables de sous-produits indésirables qui se présentent sous forme d'un liquide épais généralement coloré en jaune brun.

Pour obtenir le maximum de cristaux souillés du minimum d'huiles, il est recommandé d'opérer comme suit :

A une solution étendue de lessive de soude (50 cc de lessive à 30 degrés Baumé dilués par 200 cc d'eau) portée à la température de 80°, on ajoute goutte à goutte et avec

agitation permanente 30 grammes d'éther-sel chloré hydroxylé. La solution, qui devient jaune ambré, est maintenue agitée pendant trente minutes encore, puis refroidie. Une extraction à l'éther, en milieu basique, enlève l'éther-sel qui n'aurait pas réagi - il en subsiste en général très peu -. On passe alors en milieu acide par addition progressive, soit d'acide sulfurique, soit d'acide chlorhydrique étendu de leur volume d'eau. Cette opération doit se réaliser sans élévation de température du milieu et de telle manière qu'une fois terminée elle fournisse une solution franchement acide à l'hélianthine mais sans l'être exagérément. Cette solution est alors soumise, pendant plusieurs heures (jusqu'à 36 parfois), à extraction continue par de l'éther, à l'aide d'un perforateur, en s'assurant qu'elle reste acide jusqu'à la fin de l'extraction. L'extrait éthéré, séché sur sulfate de soude, abandonne par distillation du solvant un résidu jaunâtre, épais, qui se solidifie par refroidissement. Lorsque l'opération a été correctement conduite, le solide est presque sec et peut être, sans autre intervention, purifié par recristallisation dans de l'acétate d'éthyle bouillant.

Dans des cas moins favorables, il peut être nécessaire de séparer les cristaux des huiles dans lesquelles ils baignent, avant de les admettre à recristallisation.

L'hydroxy-4 butène-2 oïque trans pur fond à 107°. Le rendement de sa fabrication entre 25 et 70 % selon les opérations. Son spectre infra-rouge et son spectre de R. M. N. sont décrits page 130, tableau II .

D) Préparation de l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle trans (18) -

L'estérification d'un acide-alcool est toujours délicate. Le nôtre a la possibilité de s'estérifier lui-même en donnant des chaînes à fonction ester multiples :

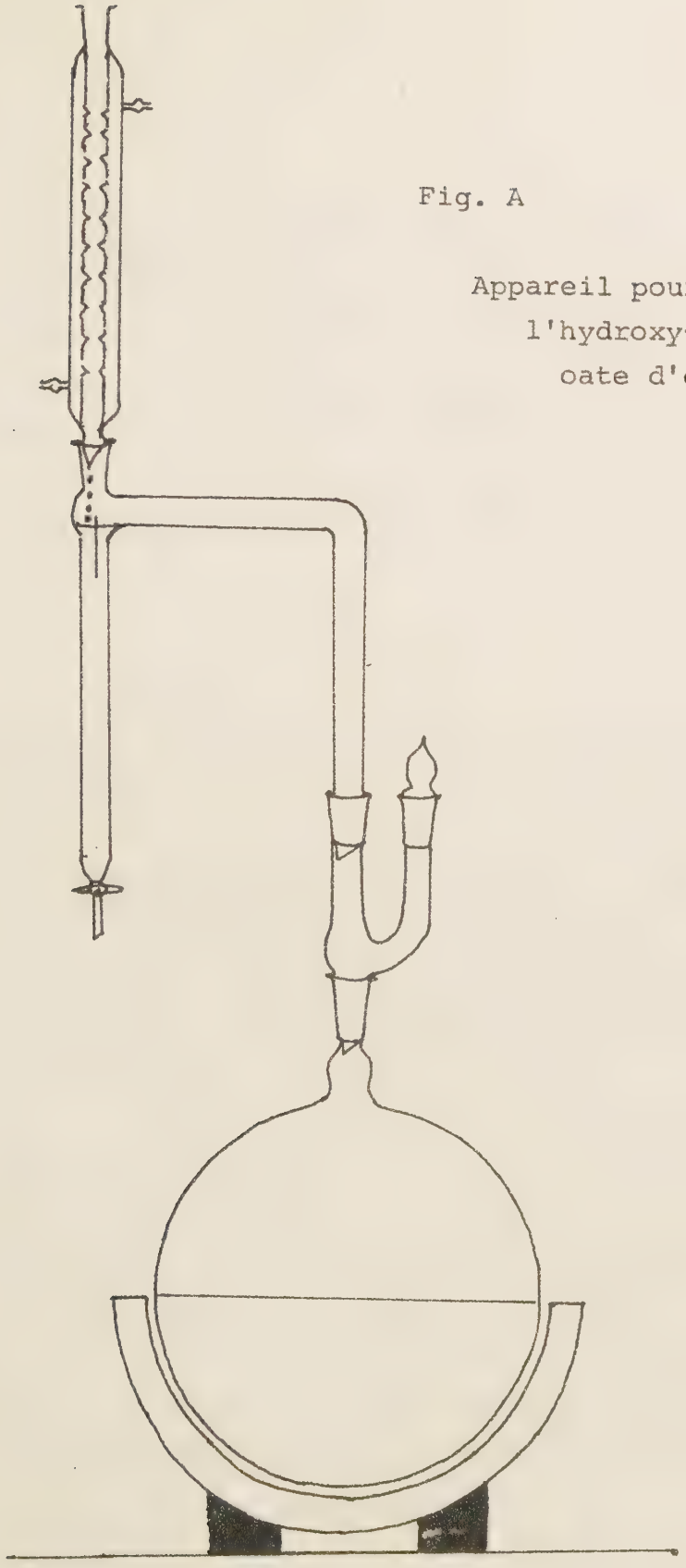
$$CH_2OH-(R)-COOCH_2-(R)-CO-O-CH_2\ldots\ COOH$$

Le résultat de l'opération est alors soit un liquide épais, indistillable, soit un solide fondant mal, mélangés de substances dont le seul intérêt est qu'elles peuvent, par saponification prolongée, régénérer plus ou moins avantageusement de l'acide-alcool, ainsi récupérable. La meilleure technique, pour éviter cette auto-estérification, nous a paru être la suivante :

Disposant de l'appareil dont le schéma figure ci-contre (figure A), placer dans le ballon un mélange de 1.500 cc de Benzène et de 300 cc d'alcool éthylique ; y ajouter, soit 0,5 cc d'acide sulfurique, soit 1 gramme d'acide Benzène sulfonique, ces acides ayant effet catalytique, et 5 cc d'eau qui facilitent le démarrage de la réaction. Porter, et maintenir l'ensemble, à ébullition. Ajouter alors l'hydroxy-4 butène-2 oïque trans par portions successives de cinq grammes à la fois, en séparant chaque addition de la précédente par une attente de quelques heures (5 à 6 heures). De cette manière, on est certain d'éviter toute concentration excessive d'acide-alcool dans le milieu. Après une dizaine d'additions, le contenu du ballon est refroidi, puis neutralisé par agitation avec 250 cc d'une solution saturée de carbonate de soude. La couche organique est décantée et séchée sur sulfate de soude. Elle contient l'ester. La solution

Fig. A

Appareil pour la préparation de
l'hydroxy-4 butène-2
oate d'éthyle trans



aqueuse d'abord lavée à l'éther, ce qui isole un peu d'ester supplémentaire à joindre à la part principale, est acidifiée puis extraite en continu pour y récupérer le peu d'acide-alcool qui n'aurait pas réagi.

La solution benzénique, une fois le solvant chassé, abandonne un résidu qu'on distille rapidement sous vide. Une rectification termine ; elle donne, avec un rendement moyen voisin de 65 %, une fraction :

$$E_{13} = 119 - 120° \qquad d_H^{17} = 1,077 \qquad n_D^{17} = 1,461$$

C'est l'alcool-ester attendu. Ses spectres IR et RMN sont décrits au tableau II (page 130). Ils en confirment la structure.

Si l'on ne respecte pas ce mode opératoire, dont le principal défaut est l'excessive lenteur, et, en particulier, si on introduit à la fois dans le mélange alcool-benzène une trop grande quantité d'acide-alcool, il se forme des composés de polycondensation de ce dernier, et le rendement en ester baisse sensiblement.

Certains polycondensats sont solides : on en observe la présence sous forme de fins cristaux blanchâtres qui se rassemblent à la surface du sulfate de soude au fond des flacons où sèchent certains extraits éthérés. Ces cristaux brûlent sans résidu et fondent mal aux alentours de 79°. D'autres sont liquides et accompagnent l'ester, dont la distillation sous pression réduite ne peut souvent se poursuivre au-delà d'un tiers du volume total.

Il reste alors un résidu non distillé important dont la saponification fournit de l'acide alcool F = 107° avec un rendement proche de 100 %. Nous avons tenté, par appel à des vides plus poussés, de fractionner cet important résidu : le résultat fut peu satisfaisant. Trois échantillons de moins en moins volatils en ont été séparés :

E_4 = 174°

E_4 = 174° - 181°

E_4 = 181° - 200°

La détermination d'indices d'acidité sur ces trois fractions a donné des équivalents moléculaires respectivement de l'ordre de : 1.500 - 2.500 -

Leur qualité de condensats monomoléculaires ne fait ainsi aucun doute.

Leur formule peut être imaginée comme une chaîne plus ou moins longue du type :

$CH_2OH-CH=CH-CO-O-CH_2-CH=CH-CO-O-CH_2-\ldots$ COOH

Il est aisé de se rendre compte que la formation de tels polycondensats est fonction directe de la concentration relative en acide-alcool et en éthanol, dans les milieux réactionnels mis en oeuvre :

a) en faisant réagir l'acide alcool sur un excès considérable d'alcool éthylique, il se forme presque uniquement de l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle trans.

b) en faisant réagir l'acide-alcool dans un milieu contenant peu d'alcool éthylique, il se forme très peu d'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle et beaucoup de polycondensats de l'hydroxy-4 butène-2 oïque trans.

c) en portant à ébullition pendant une vingtaine d'heures, en présence d'une goutte d'acide sulfurique, une solution exclusivement benzénique d'hydroxy-4 butène-2 oïque trans, on obtient une masse blanchâtre et boursouflée. Cette masse est soluble dans l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle trans, et une solution réalisée avec ce solvant donne, par addition d'un volume variable d'éther, un précipité de fins cristaux, d'aspect analogue à ceux que nous avons vu parfois apparaître au cours de la dessication, sur le sulfate de soude, de solutions éthérées d'ester hydroxy crotonique et fondant sensiblement aux mêmes températures.

E) Préparation de l'aldéhyde ester -

Les premières oxydations de l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle ont été réalisées par des solutions de CrO_3 dans l'acide acétique ou dans des mélanges d'eau et d'acide sulfurique. Les rendements restaient faibles, voisins de 40 % en raison de la production parasite de fumarate mono-éthylique et il ne subsistait pas d'alcool ester récupérable en fin d'opération.

Dans l'espoir de limiter l'oxydation à l'aldéhyde et d'éviter la formation de l'acide-ester, des essais ont été faits avec des oxydants plus doux que CrO_3 tel que du bioxyde de manganèse préparé selon la méthode d'ATTENBURROW et VISCONTINI (19) (42). Les échecs, que nous avons rencontré, nous ont dissuadé de persévérer dans cette voie.

Nous sommes alors revenus à l'anhydride chromique, mais nous avons recherché à limiter son action en opérant dans d'autres solvants que ceux qui nous avaient primitivement servi. Après avoir essayé, puis délaissé l'acétone en raison des dangers que son emploi présente (l'acétone s'enflamme parfois spontanément au contact de CrO_3), nous avons trouvé en l'acétate d'éthyle un solvant qui nous a donné satisfaction. Dans ce milieu, il est en effet possible, à la fin de l'oxydation de séparer facilement les oxydes minéraux des liquides organiques, ce qui offre un avantage expérimental incontestable. La formation de fumarate est pratiquement nulle. L'alcool-ester non oxydé est récupérable, ce qui accroit nettement le rendement réel de sa transformation en aldéhyde-ester.

Mode opératoire :

Agiter à une température voisine de 45 degrés 30 grammes d'anhydride chromique bien sec dans 500 cc d'acétate d'éthyle. L'acétate d'éthyle est un mauvais solvant de l'anhydride chromique et bien qu'on l'utilise en volume important il reste toujours des cristaux de CrO_3 au fond du récipient. Verser cette solution oxydante dans une solution froide et agitée de 30 grammes d'alcool-ester dans 100 cm^3 d'acétate d'éthyle, en évitant soigneusement que des cristaux de CrO_3 non dissous se trouvent entraînés. Des additions successives, jusqu'à concurrence de 500 cc au total, de 100 cc d'acétate d'éthyle chaud aux cristaux restants, et la mise en réaction, l'une après l'autre, de ces solutions successives permet de dissoudre et d'utiliser à 80 % la dose de CrO_3 primitivement pesée. Le volumineux mélange final est encore soumis à agitation pendant une heure puis abandonné,

sans agitation, à la température ambiante pendant une autre heure. Une boue brunâtre de Cr_2O_3 forme alors un important précipité que l'on isole assez aisément par filtration sur verre fritté et que l'on lave abondamment par de l'acétate d'éthyle propre. Tous liquides réunis, le solvant en est chassé rapidement, à l'aide d'une colonne crismer, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un résidu d'environ 200 cc au fond du ballon. Parfois, au cours de cette opération, il précipite quelques grains de Cr_2O_3 qu'il est alors bon de séparer par une nouvelle filtration avant d'achever, sous vide partiel et en chauffant modérément, l'élimination de l'acétate d'éthyle.

Une rectification avec une colonne à bande tournante du type Cadiot fournit, au premier tour de distillation, environ 14 grammes d'aldéhyde à côté de 10 grammes d'alcool non attaqué, aisé à séparer de l'aldéhyde, puisque bouillant 50 degrés plus haut. Le rendement réel de l'oxydation atteint 70 % pour les meilleures opérations, si l'on tient compte de l'alcool récupéré.

L'oxo-4 crotonate d'éthyle présente les constantes ci-après :

$$E_{15} = 75^{\circ} - 76^{\circ}5 \qquad d_4^{22} = 1,059 \qquad n_D^{22} = 1,453$$

Son spectre infra-rouge et son spectre de R. M. N. sont décrits au tableau II , page 130.

II - REACTION AVEC HCN

La condensation de l'acide cyanhydrique sur l'oxo-4 crotonate d'éthyle ne nous a jamais permis d'isoler la cyanhydrine mais seulement des produits résultants de réactions secondaires dont elle est l'objet.

Cette condensation a été tentée de plusieurs manières :

Première Méthode -

HCN provient de l'action d'un acide sur KCN. Cette méthode est imitée de celle ayant permis à R. Rambaud (7) de condenser l'acide cyanhydrique à l'acroléïne.

La réaction est faite dans un Keller de 1 litre à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant relié à un absorbeur à soude et d'un entonnoir à KCN. A la température de 0°, on ajoute par portions, en deux heures, 50 grammes de cyanure à une solution de 65 grammes d'aldéhyde-ester dans un mélange de 750 cc d'éther sec et

de 60 grammes d'acide acétique. Le contenu du ballon prend, à la fin de la réaction, l'aspect d'une crème homogène jaune pâle. On y ajoute 300 cc d'eau et procède aux décantations et extractions classiques. Avant repos sur sulfate de soude, la solution éthérée est agitée avec 50 cc d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Le solvant une fois chassé, on distille le résidu sous pression réduite, ce qui sépare trois catégories de produits :

a) Des têtes, dont la température d'ébullition est inférieure à 136° sous 8 mm. Elles sont constituées par de l'aldéhyde n'ayant pas réagi et par des traces de succinate monoéthylique.

b) Une fraction : E_8 = 136° - 138°5 formée essentiellement de succinate monoéthylique :

$$EtO\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

dont nous avons comparé les constantes :

d_4^{18} = 1,1447 n_D^{18} = 1,4305 RM = 32,96

à celle de la littérature :

E_{10} = 138°5 - 140° d_4^{20} = 1,1468 n_D^{20} = 1,4303

RM = 32,89

Masse moléculaire déterminée par saponification : 146,4 pour 146.

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_6H_{10}O_3$	49,31	6,84	43,83
Trouvé	49,20	7,13	44,08

Spectre infra-rouge décrit au tableau I (page 129).

c) Des queues, recueillies sur un intervalle de température assez variable selon les opérations (E_5 moyenne comprise entre 198°5 et 205°), en raison de leur fragilité à la chaleur et de leur tendance, de ce fait, à se décomposer au cours de la distillation.

Cette décomposition se produit également à froid si ces queues sont abandonnées pendant quelques jours dans un flacon, même bouché : s'y déposent alors des cristaux d'acide succinique.

Les chromatogrammes qu'elles fournissent, avec une colonne du type GESE30 silicone rubber sur un appareil à catharomètre présentent deux pics essentiels dont l'un, qui montre constamment un épaulement, est attribuable à un mélange de deux produits constituant à eux seuls 90 % du mélange. Un deuxième pic, qui correspond à 10 % de l'ensemble, est un sous-produit, davantage retenu par la colonne. L'examen d'une de ces fractions de queues, particulièrement riche

en les deux constituants principaux, a donné les résultats ci-après :

d_4^{20} = 1,1513 n_D^{20} = 1,4555

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_{13}H_{17}NO_6$	55,10	6,00	33,96	4,90
Trouvé	53,99	6,33	34,93 34,98	4,90

Masse moléculaire déterminée par cryoscopie dans le benzène : voisine de 283.

Equivalent moléculaire déterminé par saponification : voisin de 76,5, soit 4 fonctions réactives par mole.

La saponification donne naissance à de l'acide succinique identifiable par sa température de fusion : F = 185°

un spectre infra-rouge -

Spectre expérimental	917	1202	1325	1460	1724	cm^{-1}
Spectre de référence	917	1233	1325	1461	1724	cm^{-1}

et une microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_4H_6O_4$	40,60	5,30	54,10
Trouvé	41,77	5,15	53,04

Traitée par un excès d'hydrazine hydratée, notre fraction de queue fournit abondamment un composé solide. Ce dernier après recristallisation dans la pyridine fond à 169°, ce qui est sensiblement la température de fusion (F = 169°5) du dihyrazide de l'acide succinique :

$$NH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH_2 \qquad (43)\ (44)$$

comparaison faite avec le composé obtenu par action du succinate diéthylique sur l'hydrazine hydratée, aucun doute ne subsiste quant à l'identité des deux produits. Point de fusion mixte : F = 169°.

Microanalyse -

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_4H_{10}O_2$	32,87	6,87	21,91	31,30
pour l'hydrazide préparé	33,13	6,82	22,06	38,46
pour nos cristaux	32,98	6,81	21,93	38,51

Le spectre I.R.que donne notre fraction à point d'ébullition élevé présente trois raies essentielles :

2222 cm^{-1} caractéristique du groupement CN

1718 cm^{-1} (large) " CO ester (stretching vibration)

CO acide

et

1650 cm^{-1} " C=C non conjugué

Son spectre de R. M. N. offre les particulantes suivantes :

1,25 10^{-6} (3), 4,15 10^{-6} (2) (C_2H_5)

3,35 10^{-6} (2) (CH_2a) 6,35 10^{-6} (1) (CHb)

3,20 10^{-6} (2) (CH_2d) 7,55 10^{-6} (1) (OH acide)

2,7 10^{-6} (CHc)

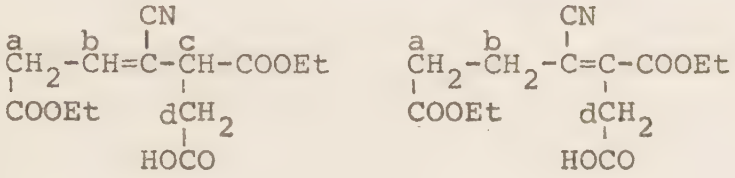
Ces signaux sont accompagnés d'une autre série de signaux, très voisins des précédents, moins intenses qu'eux et ne présentant aucun pic dans le domaine des protons éthyléniques :

1,24 10^{-6} (3), 4,13 10^{-6} (2) (C_2H_5)

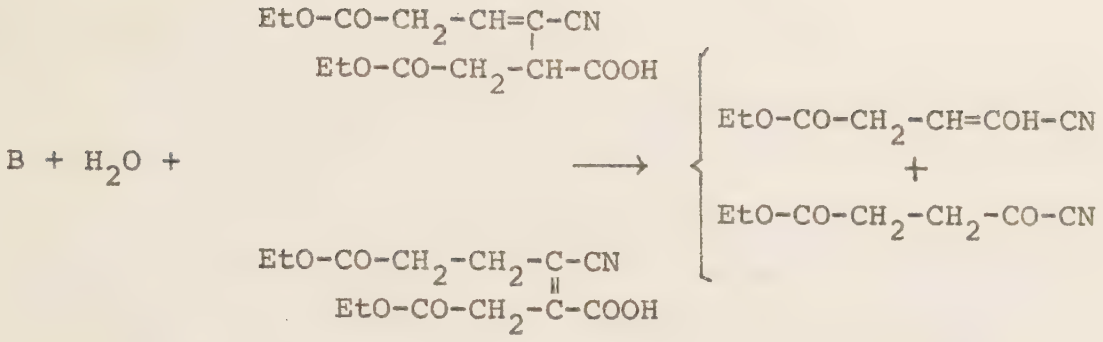
2,75 10^{-6} (2) (CH_2a) 2,70 (2) (CH_2b)

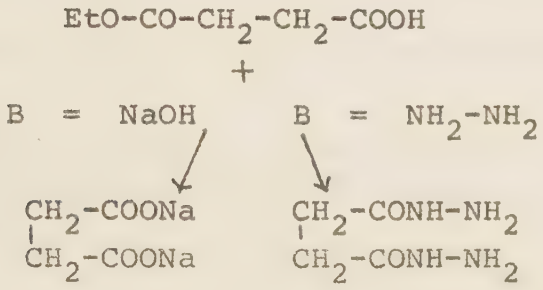
2,60 10^{-6} (2) (CH_2d)

Un tel ensemble d'observations nous conduit à considérer nos produits de queues comme essentiellement constitués par un mélange de deux isomères en $C_{13}H_{17}O_6N$:



Les bases en provoqueraient la coupure par hydrolyse, le terme de cette évolution étant deux molécules de succinate (soude) ou de succinhydrazide (hydrazine) :





Nous avons apporté des variantes à cette méthode, en substituant l'acide chlorhydrique à l'acide acétique, en changeant l'ordre d'additions des réactifs, c'est-à-dire en plaçant dès le départ au sein du milieu éthéré, avec la dose d'aldéhyde, la quantité de KCN nécessaire et en ajoutant progressivement l'acide acétique ou chlorhydrique. Nous avons toujours abouti aux mêmes mélanges de queues, peu volatiles, dont font état les pages précédentes, à du succinate monoéthylique et retrouvé, le cas échéant, de l'oxocrotonate inattaqué.

Seconde Méthode

HCN provient de la dissociation de l'acétone cyanhydrine en milieu basique (15).

Un mélange de 42 grammes d'aldéhyde-ester, 60 grammes d'acétone-cyanhydrine et 5 grammes de pyridine a été abandonné 45 heures à la température ambiante dans un flacon hermétiquement bouché. Après ce laps de temps, la pyridine a été salifiée par addition d'une quantité correspondante d'acide chlorhydrique dilué, en dépassant légèrement la neutralité. Après extraction à l'éther, on sèche sur sulfate de soude. La phase éthérée distillée abandonne au fond du ballon une huile brune que l'on rectifie avec une colonne Crismer après l'avoir rapidement distillée.

Deux fractions sont successivement recueillies :

E_1 = 113° : elle contient à côté d'un peu d'aldéhyde-ester récupéré, beaucoup d'acétone-cyanhydrine et des traces d'un composé (a).

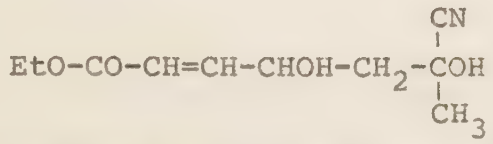
E_1 = 113°- 120° : c'est un mélange du composé (a) et de succinate monoéthylique.

Le résidu non distillable est important. Dans un ballon de Claisen Vigreux, il est possible d'en retirer, sous 1 mm, une fraction bouillant entre 150 et 198°, la plus grande partie du produit passant à cette dernière température. Une chromatographie en phase vapeur permet d'obtenir avec ce mélange des pics identiques à ceux présentés par les queues en provenance de l'action de KCN, en milieu acide, sur l'aldéhyde-ester.

L'addition de carbonate de soude en solution aqueuse à la fraction : E_1 = 113° - 120° permet d'en extraire le succinate acide qu'elle renferme et d'isoler, en le faisant passer en solution éthérée, le produit (a). Ce dernier, une fois purifié par rectification, présente les constantes ci-dessous :

$$E_{25} = 134° - 136° \qquad d_4^{21} = 1,075 \qquad n_D^{21} = 1,4331$$

Son chromatogramme présente un seul pic. Nous lui attribuons la structure :



Hypothèse confirmée par le résultat d'une microanalyse :

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_{10}H_{15}O_4N$	56,34	7,24	30,04	6,38
Trouvé	56,37	7,07	30,25	6,56

et par celui d'une cryoscopie dans le benzène : M = 219 (Théorique pour $C_{10}H_{15}O_4$ M = 213).

Le spectre infra-rouge de ce produit (voir tableau I page 129) présente les raies OH, CN, C=O ester et C=C éthylénique. Il s'accorde avec la formule que nous envisageons pour lui.

III - REACTIONS AVEC LES MAGNESIENS

Nous avons condensé l'oxo-crotonate d'éthyle avec quatre magnésiens aliphatiques d'encombrement croissant :

CH_3MgBr

CH_5MgBr

$(CH_3)_2$-CH-MgBr

$(CH_3)_3$-CMgCl

et avec un magnésien aromatique :

Toutes nos opérations ont été réalisées de la même manière, en versant progressivement le magnésien dans une solution, agitée et maintenue à basse température (t = -16 à -18°), d'aldéhyde-ester dans de l'éther anhydre (750 cc éther pour 1/10 mole d'aldéhyde). L'addition du

magnésien dure une dizaine de minutes et l'agitation mécanique est poursuivie une vingtaine de minutes encore après son achèvement. On décompose alors la combinaison magnésienne par de la glace en présence de chlorure d'ammonium, décante, extrait à l'éther et sèche sur sulfate de soude, l'ensemble des phases organiques.

La composition de cet ensemble est révélée par chromatographie en phase vapeur. Le choix de la colonne susceptible de séparer de nombreux composés à fonctions aussi diverses que des lactones, des alcools, des aldéhydes, des cétones s'est révélé assez délicat. Une colonne du type LAC6R 860 (polyester) pour les magnésiens aliphatiques et une colonne type GESE30 (Rubber silicone) pour le magnésien aromatique nous a donné des chromatogrammes corrects. D'une opération à une autre, consommant un magnésien différent, les pics correspondant à des composés homologues n'apparaissent pas toujours dans le même ordre. Pour rendre notre exposé plus aisément compréhensible, nous avons, dans ce qui suit, choisi d'attribuer toujours le même chiffre aux pics relatifs aux composés de même structure (voir tableau XI , page 139).

Les schémas des pages 74 et 102 représentent les chromatogrammes correspondant à nos différentes réactions ; les hauteurs des pics y sont proportionnelles aux pourcentages en les divers constituants. Le pic 1, non représenté, est un pic origine constant, donné par l'acétone utilisée au lavage de la seringue. Les temps de rétention ne sont pas comparables d'un chromatogramme à l'autre car, bien que notre colonne ait été la même pour tous les magnésiens aliphatiques, sa température, comme le débit du gaz vecteur, ont varié d'une opération à la suivante.

Fig. 1

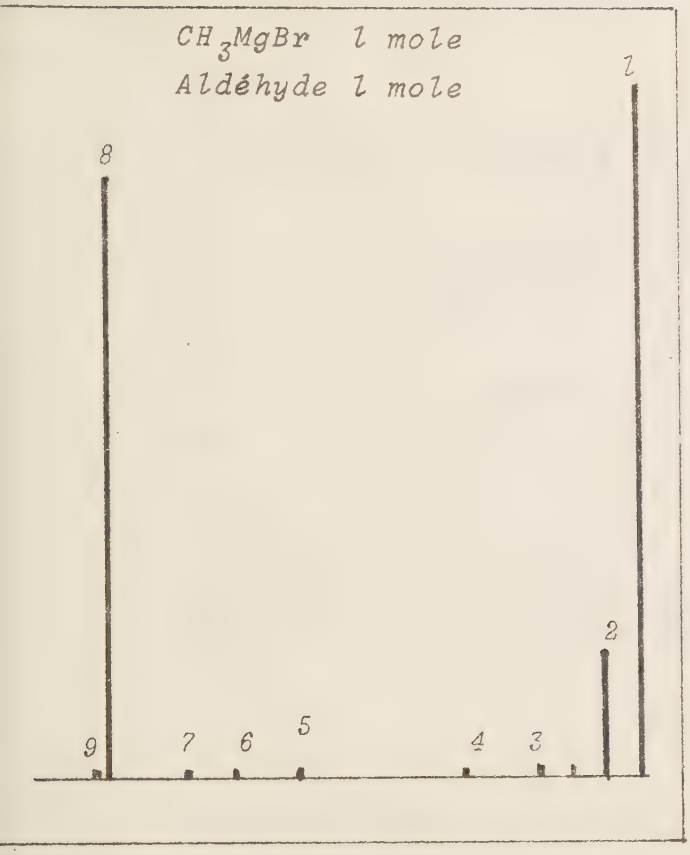


Fig. 2

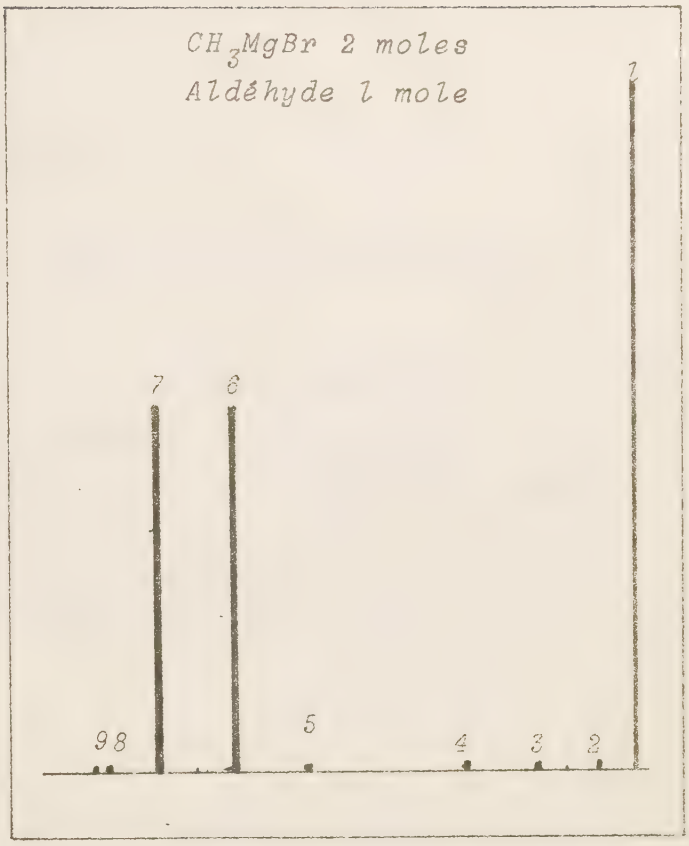


Fig. 3

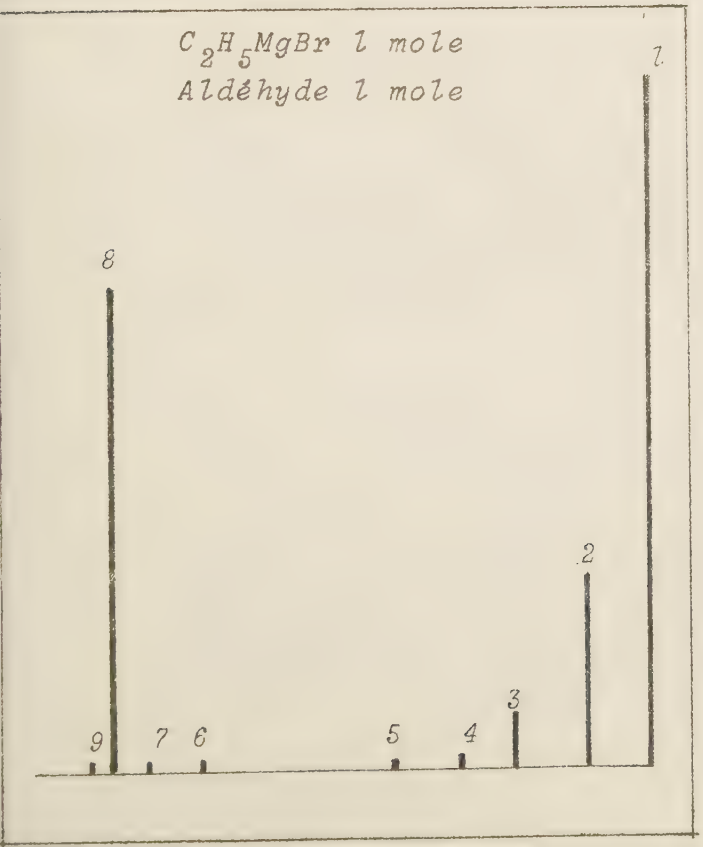
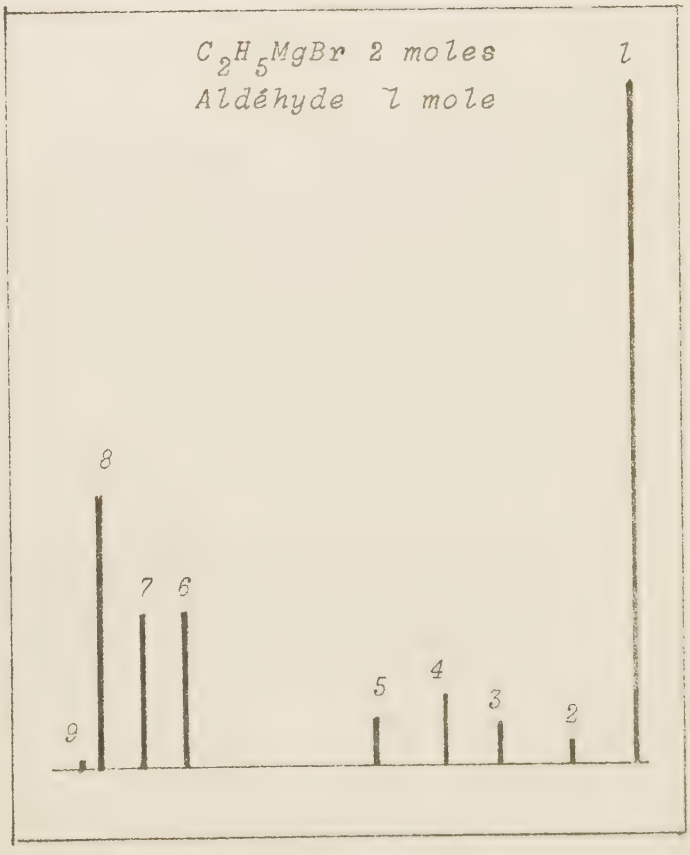


Fig. 4



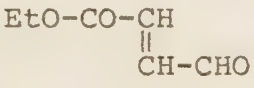
1) MAGNESIEN du BROMURE de METHYLE -

a) Réaction avec une mole de magnésien pour une mole d'aldéhyde-ester :

Une chromatographie sur le mélange brut (fig. 1 page 74) retiré de la solution éthérée montre six pics : 2, 4, 5, 7, 8, 9. De ce mélange, il est aisé d'isoler, par distillation sous pression réduite à l'aide d'une colonne à bande tournante du type Haage, les composants responsables des pics 8 et 2 que nous désignerons par les symboles :

$$A_2 \text{ et } B_{m8}$$

A_2 est l'oxo-4 crotonate d'éthyle initial :



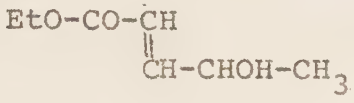
retrouvé intact.

Sa température d'ébullition (E_8 = 68°), ses constantes, son spectre infra-rouge, son spectre de R. M. N. et une chromatographie réalisée comparativement avec un échantillon authentique ne laissent aucun doute à ce sujet.

- - - - - - - -

La lettre majuscule est choisie selon le code adopté dans la partie théorique (pages 14 à 45) la lettre minuscule désigne la nature du magnésien (ici m signifie méthyle). Le chiffre est celui qui correspond à l'ordre de sortie du pic considéré. Ces conventions seront adoptés dans toute la suite de cet exposé.

B_{m8} est l'hydroxy-4 pentène-2 oate d'éthyle trans (20)



Ses constantes :

E_8 = 110°5 - 111° d_4^{24} = 1,025 n_D^{24} = 1,4450

RM = 37,55 pour 37,25 théorique, et les résultats d'une

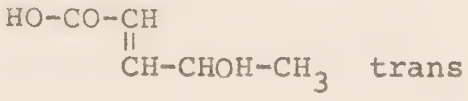
Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_7H_{12}O_3$	58,33	8,33	33,33
Trouvé	58,42	8,32	34,40

s'accordent avec une telle hypothèse que confirment de leur côté les particularités d'un spectre infra-rouge et d'un spectre de R. M. N. Ces spectres sont décrits à la page 136 (tableau VIII).

La masse moléculaire mesurée par saponification est de 144,5 pour 144. L'extraction en milieu acide du produit de l'opération conduit à des huiles au sein desquelles précipitent lentement quelques cristaux qu'il est possible d'essorer hors du milieu dans lequel ils se sont formés et de reprendre par l'acétate d'éthyle. Il est difficile de les avoir parfaitement purs (F = voisin 80°) étant donné

les grandes difficultés que présente leur recristallisation. Une détermination acidimétrique leur assigne une masse molaire égale à 113 et les assimile à de l'hydroxy-4 pentène-2 oïque trans.

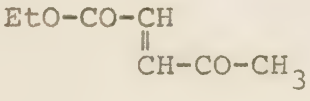


trans

PM = 116

Leur spectre de R. M. N. et leur spectre infra-rouge sont décrits à la page 137 (tableau IX).

L'oxydation du composant B_{m8}, réalisée par CrO_3 au sein d'acétate d'éthyle, selon la méthode utilisée pour préparer l'aldéhyde-ester (cf. page 59) conduit à la cétone :



Oxo-4 pentène-2 oate d'éthyle trans (21, 22, 23, 24) - Aisément séparable de l'alcool secondaire intact par distillation avec une colonne à bande tournante, cette cétone se présente avec les constantes suivantes, conformes à celles de la littérature :

E_{11} = 88°5 - 89°5 d_4^{23} = 1,044 n_{23}^{D} = 1,4453

RM = 36,47 pour 35,73 théorique

Equivalent moléculaire (saponification) : 141,2-141,5 pour 142.

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_7H_{10}O_3$	59,15	7,48	33,80
Trouvé	59,35	7,23	33,51

2-4 dinitrophényl hydrazone F = 150° - 150°5

Microanalyse -

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_{13}H_{14}N_2O_6$	48,44	4,34	29,81	17,39
Trouvé	48,59	4,53	29,75	17,06

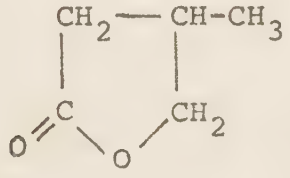
Le spectre infra-rouge de la cétone est comparable à celui publié dans la littérature (25) ; il est décrit page 132 (tableau IV). Le spectre de R. M. N. (cf. page 132 tableau IV) confirme également la structure admise pour ce produit.

L'affectation des pics 4, 5, 6, 7 et 9 à des composés précis posait des problèmes moins aisés à résoudre et qui n'ont pu l'être que par approches progressives. L'utilisation d'un chromatographe "Autoprep" équipé d'une colonne au diéthyle glycol succinate (DEGS) nous a seulement permis d'atteindre des quantités des cinq constituants,

que nous nommerons : D_{m4}, $\mathring{I}_{m5}$, G_{m6}, G_{m7} E_9 dont certaines juste suffisantes pour permettre d'en réaliser des spectres infra-rouge et nous faire ainsi une idée de leur constitution.

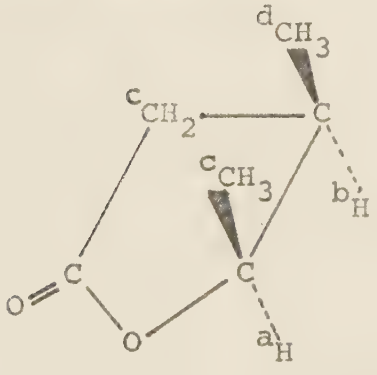
L'identité des trois derniers n'a pu être déterminée que plus tard, à la suite d'expériences complémentaires dont nous donnons pour l'instant la seule conclusion :

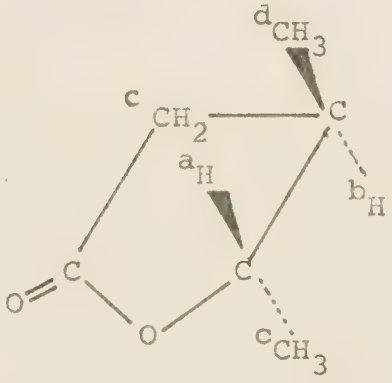
I_{m5} est une lactone mono substituée :



cf. page 86 .

G_{m6} et G_{m7} sont des lactones bisubstituées isomères :





E_9 est l'hydroxy-4 crotonate d'éthyle trans :

$$EtO\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2OH$$

cf. page 55.

L'assimilation certaine de D_{m4} à la cétone précédemment décrite (oxo-4 pentène-2 oate d'éthyle trans) fut, en revanche, vite confirmée par des comparaisons de constantes, (d_4^{18} = 1,051 contre d_4^{23} = 1,044), par la préparation d'une 2 - 4 dinitrophényl-hydrazone cristallisée, (F = 150° pour 150-150°5 mélange F = 149°5), par les résultats d'une microanalyse :

C = 59 % H = 7,22 % O = 33,54 %
(Théor. 59,15-7,48-33,80)

et par un spectre infra-rouge identique à celui d'un échantillon de référence.

Cependant le spectre de R. M. N. donné par D_{m4} n'est pas absolument identique à celui auquel conduit un échantillon pur d'oxo-4 pentène-2 oate d'éthyle trans ; on y trouve, en plus des signaux caractéristiques de ce composé, des signaux moins intenses que nous attribuons à son isomère cis (cf. tableau IV page 132). La comparaison des constantes de couplage relatives aux protons éthyléniques du bloc CH=CH, (J = 12 contre J = 16), autoriserait l'attribution de cette structure au composé responsable des signaux les moins intenses. Nos tentatives, pour isoler par chromatographie préparative la cétone cis à l'état de pureté, sont restées sans succès.

Constituant E_9

Les queues de rectification de l'alcool secondaire B_{m8} (cf. page 75) sont particulièrement concentrées en ce constituant dont la nature restait à établir. Nous avons soumis à oxydation chromique, dans les conditions opératoires déjà décrites à la page 59 , un mélange, inséparable

par distillation, des deux substances B_{m8} et E_9. Il en est résulté un mélange de deux nouveaux composés qu'une rectification a permis de séparer aisément. L'une était la cétone D_{m4} (cf. page 77), l'autre s'est révélée être l'oxo-4 crotonate A_2 aisément identifiable par son spectre infra-rouge et sa 2 - 4 dinitrophényl hydrazone. Il nous est ainsi permis de conclure avec certitude que le pic 9 est attribuable à l'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle trans.

b) Réaction avec deux moles de magnésien pour une mole d'aldéhyde-ester :

Nous avons fait de bonne heure la remarque qu'une modification de la dose relative de magnésien ajoutée à l'aldéhyde-ester faisait très sensiblement varier l'importance prise, dans le chromatogramme du mélange final, par les pics 6 et 7. Nous avons donc réalisé une opération en ajoutant, à une molécule d'aldéhyde-ester, deux molécules de magnésien.

Le chromatogramme du produit brut d'une réaction réalisée dans ces conditions présente les pics 6 et 7 très intenses, un pic 4 très faible, les autres pics étant à peine visibles. (Figure 2 page 74). La rectification du mélange avec une colonne à bande tournante sépare deux fractions, correspondant à chacun des deux pics principaux. Nous les désignons par G_{m6} et G_{m7}.

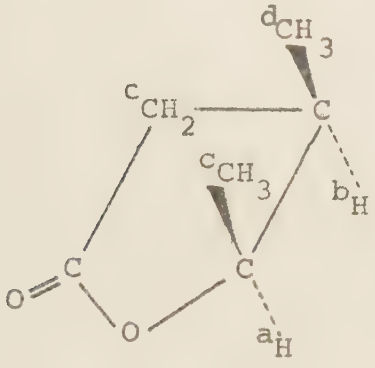
- - - - - - - -

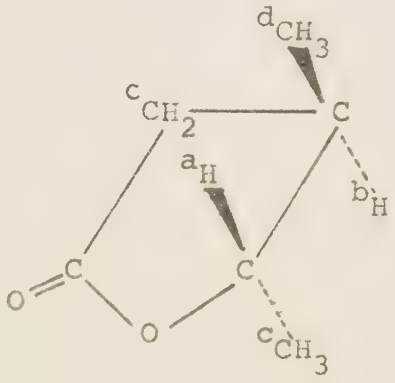
voir page 75 (en note) et page 73.

Leurs constantes sont les suivantes :

G_{m6}	G_{m7}
E_5 = 80° - 80°5	E_5 = 86° - 86°5
d_4^{20} = 1,006	d_4^{22} = 1,0022
n_D^{20} = 1,4287	n_D^{22} = 1,4333

Ce sont deux stéréo isomères d'une β γ diméthyl lactone : littérature : description mélange (27) (29).





RM = 29,19 RM = 29,00 théor. 29,37

Equivalent moléculaire (saponification) : 113,50

Calculé pour $C_6H_{10}O_2$ 114

Microanalyse -

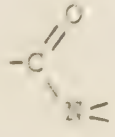
Trouvé			Calculé pour $C_6H_{10}O_2$
C % = 62,97	C % = 62,92		C % = 63,15
H % = 8,76	H % = 8,80		H % = 8,77
O % = 28,20	O % = 28,77		O % = 28,07

sel d'hydrazine : F = 106° - 106°5 F = 88° - 89°

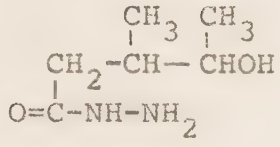
Microanalyse de ce sel -

			Calculé pour $C_6H_{14}N_2O_2$
C % = 48,81	C % = 49,23		C % = 49,23
H % = 9,72	H % = 9,46		H % = 9,50
O % = 21,84	O % = 22,09		O % = 21,90
N % = 19,46	N % = 19,23		N % = 19,10

On sait que le structure des sels d'hydrazine des lactones est discutée. Les spectres infra-rouge des deux nôtres sont comparables entre eux (cf. tableaux VI ,VII page 134). Ils présentent une raie située à 1626 cm^{-1} attribuable au groupement :

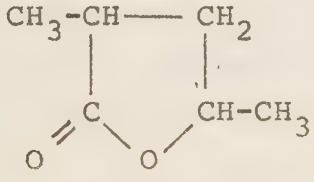


nous les formulerons donc, de préférence, comme suit :



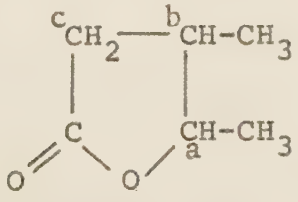
Les spectres infra-rouge de G_{m6} et G_{m7} sont décrits à la page 134 (tableaux VI VII).Ils s'assimilent en tous points à ceux des échantillons isolés à l'Autoprep lors d'une opération précédente (cf. page 79).

Les spectres de R. M. N. de nos deux lactones sont nettement en faveur des formulesque nous leur avons assignées. Ils font rejeter celles du modèle concurrent éventuel.

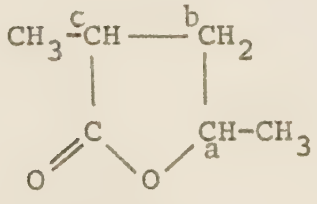


En effet, si l'on considère le proton placé en γ du groupement C=O, il est couplé différemment dans la structure (I) et dans la structure (II) et son signal en est affecté :

(I)



Intensité 1



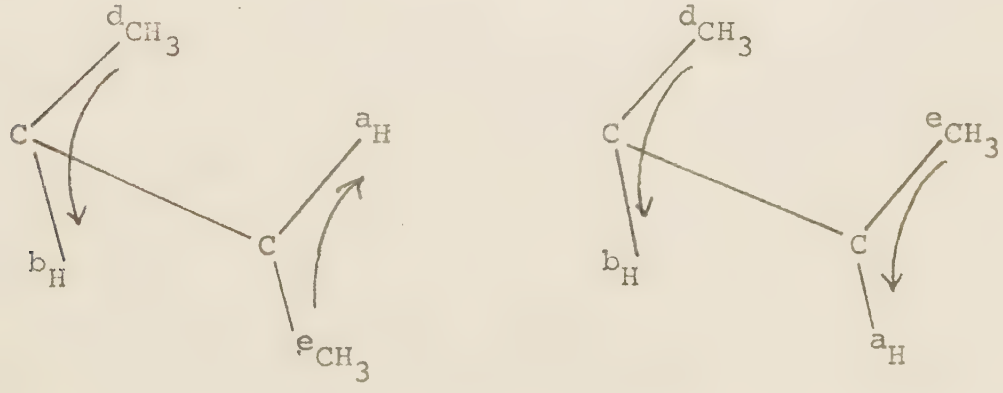
(II)

Intensité 1

Multiplicité	Multiplicité
8 si Jab ≠ Jac	16 si Jab ≠ Jac
ou	
5 si Jab = Jac	6 au minimum
environ 3,5 - 4,5 ppm	environ 3,5 - 4,5 ppm

Les spectres de G_{m6} et G_{m7} présentent tous deux un quintuplet vers 4,6 ppm, ce qui permet d'exclure pour eux la possibilité de la structure (II).

L'attribution, des configurations cis ou trans qui leur sont propres, aux lactones G_{m6} et G_{m7}, est également possible grâce à leurs spectres de R. M. N. en faisant appel à des considérations d'effet d'écran. On peut en effet s'attendre à ce que le déplacement des nuages électroniques à travers les systèmes :



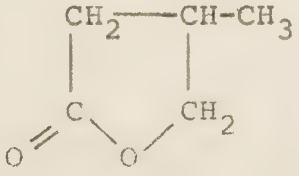
dans les sens indiqués par les flèches, soit plus accentué dans le cas du dérivé cis ou les champs électrorépulsifs exercés par les groupements méthyles "d" et "e" sont concordants, que dans le cas du dérivé trans ou ces mêmes champs

sont de sens opposés. Dans ces conditions, pour le composé cis les signaux correspondants aux protons "a" et "b" doivent être déplacés vers les champs faibles tandis que ceux relatifs aux protons "e" et "d" doivent l'être vers les champs forts. Les conclusions sont inversées pour le composé trans.

C'est alors G_{m6} dont le spectre correspond à celui prévisible pour le composé cis qui aurait cette configuration, G_{m7} dont le spectre correspond à celui imaginable pour le composé trans ayant l'autre.

c) Réaction sur l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle trans :

L'action de deux molécules de bromure de méthyl magnésien sur une molécule d'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle trans donne, avec un rendement de 90 %, la méthyl-3 butyrolactone :



I_{m5}

$E_{9,5}$ = 77° d_4^{22} = 1,036 n_D^{22} = 1,4305

E_{10} = 80° - 81° (26 et 30)

RM = 29,94 pour 24,03

équivalent moléculaire (saponification) : 100,8 théor. 100.

Spectre infra-rouge
et spectre de R. M. N. : (cf. page 133 tableau V).

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_5H_8O_2$	60,00	8,00	32,00
Trouvé	58,63	8,72	32,53

sel d'hydrazine F = 91° spectre infra-rouge : (cf. page133 tableau V).

littérature F = 61-62 (28).

Microanalyse -

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_5H_{12}N_2O_2$	45,45	9,09	21,21	24,24
Trouvé	45,68	9,03	21,09	24,08

La comparaison du spectre infra-rouge de la méthyl-3 butyrolactone, préparée par action de CH_3MgBr sur E_9, avec celui de l'échantillon dit $\mathring{I}_{m5}$, isolé par chromatographie préparative hors des mélanges nés de l'action de CH_3MgBr sur l'oxo-4 crotonate d'éthyle (cf. page 79) est démonstrative de l'identité des deux produits : soumis à chromatographie analytique, un mélange de l'un et de l'autre donne d'ailleurs un pic unique assimilable au pic 5 de nos chromatogrammes complexes (cf. page 74).

d) Réaction sur l'oxo-4 pentène-2 oate d'éthyle :

$$EtO\text{-}CO\text{-}CH=CH\text{-}CO\text{-}CH_3$$

Nous avons réalisé cette réaction afin de nous rendre compte de l'évolution possible de la cétone D_{m4}, en présence du magnésien du bromure de méthyle.

1/ On prend une mole de magnésien pour une mole de cétone -

Le chromatogramme nous indique (fig. 11 page 116) la présence de cinq constituants (pics a, b, c, d, e) dont le dernier, à lui seul, représente 97 % du mélange et s'isole facilement par rectification. C'est l'hydroxy-4 méthyl-4 pentène-2 oate d'éthyl trans.

$$EtO\text{-}CO\text{-}CH=CH\text{-}COH(CH_3)_2$$

E_{12} = 117 - 118°5 $\quad d_4^{21}$ = 1,054 $\quad n_D^{21}$ = 1,4511

RM = 40,36 pour 40,22

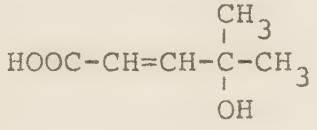
Equivalent moléculaire (saponification) :
158,5 - 158 pour 158.

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_8H_{14}O_3$	60,75	8,86	30,37
Trouvé	60,46	8,95	30,20

Le spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. sont décrits à la page 136 (tableau VIII).

La saponification de cet ester-alcool par la soude diluée fournit l'acide-alcool :



Hydroxy-4 méthyl-4 pentène-2 oïque trans

F = 101° - 102° littérature : 101° - 102° (37-38-39)

Equivalent moléculaire (acidimétrie) :
131 pour 130.

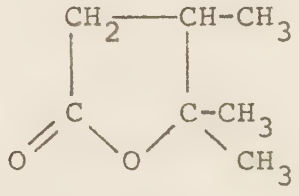
Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_6H_{10}O_3$	55,38	7,69	36,92
Trouvé	55,38	7,69	36,33

Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. décrits à la page 137 (tableau IX).

2/ On prend deux moles de magnésien pour une molécule de cétone -

On augmente ce faisant considérablement dans le chromatogramme du produit brut l'importance du pic "d". Un composé qu'on isole sans peine par chromatographie préparative est responsable de ce pic : c'est une triméthyl butyrolactone.



Triméthyl 3 - 4 - 4 butyrolactone

d_4^{23} = 1,001 n_D^{23} = 1,4343 RM = 33,31 pour 33,99

Littérature n_D^{17} = 1,4402 (40)

Microanalyse -

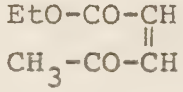
	C %	H %	O %
Calculé pour $C_7H_{12}O_2$	65,64	9,50	24,86
Trouvé	65,62	9,37	24,86

Spectre de R. M. N. et spectre infra-rouge : cf. page 138, (tableau X).

Nous avons vérifié que cette même lactone résulte de l'action de deux molécules de magnésien sur une molécule de l'alcool-ester tertiaire responsable du pic e.

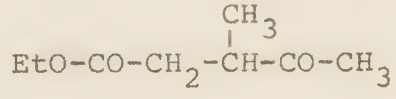
Les pics a, b, c sont attribuables à des produits qui s'accumulent dans les têtes de l'alcool tertiaire. On peut les en retirer isolément, en petite quantité, par chromatographie préparative.

Au pic c correspond la cétone mise en réaction, qu'on récupère accompagnée d'un peu de son isomère cis.



Un spectre de R. M. N., décrit page 138 (tableau X), en donne la preuve. Ce spectre montre, en plus des signaux intenses donnés par le composé trans, des signaux plus faibles correspondant au produit cis.

Au pic a correspond une cétone saturée :



oxo-4 méthyl-3 pentanoate d'éthyle

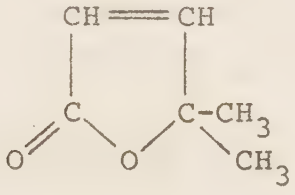
d_4^{20} = 0,981 n_D^{20} = 1,4186 RM = 40,62 pour 40,82

Microanalyse -

	C %	O %	H %
Calculé pour $C_8H_{14}O_3$	60,70	30,30	8,80
Trouvé	60,20	31,29	8,84

Le spectre infra-rouge et le spectre R. M. N. en sont décrits page 138 (tableau X)

Au pic "b" correspond une lactone insaturée :



diméthyl-3-3 buténolide (41)

Nous n'en avons pu disposer qu'en quantité infime, tout juste suffisante pour permettre la réalisation d'un spectre infra-rouge et d'un spectre de R. M. N. (cf. page 138 tableau X). Ces deux spectres confirment la structure attribuée à notre échantillon.

2) MAGNESIEN du BROMURE d'ETHYLE -

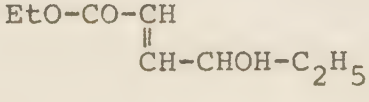
Nous résumerons nos résultats au maximum, les détails de nos opérations étant en général comparables à ceux fournis dans le paragraphe précédent.

a) Réaction avec une mole de magnésien pour une mole d'aldéhyde-ester :

La chromatographie du produit brut de la réaction (fig. 3 page 74) présente huit pics attribuables aux huit constituants : A_2, Ce_3, De_4, Ie_5, Ge_6, Ge_7, Be_8, E_9. Isoler hors de ce mélange A_2 et Be_8 par distillation sous pression réduite, à l'aide d'une colonne à bande tournante du type Haage, est relativement aisé.

A_2 est l'aldéhyde-ester non transformé.

Be_8 est l'hydroxy-4 hexène-2 oate d'éthyle trans.



E_6 = 111° - 112° d_4^{20} = 1,0155 n_D^{20} = 1,4539

RM = 38,35 pour 37,25

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_8H_{14}O_3$	60,75	8,86	30,37
Trouvé	59,96	8,96	31,09

Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. décrits page 136 (tableau VIII).

Equivalent moléculaire (saponification) 158 pour 158.

La saponification de cet alcool-ester fournit des cristaux F = 87° (acétate d'éthyle) d'hydroxy-4 hexène-2 oïque trans :

$$COOH-CH=CH-CHOH-C_2H_5$$

Equivalent moléculaire (alcalimétrie) ; 130,5 pour 130.

Spectre de R. M. N. et spectre infra-rouge décrits page 137 (tableau IX).

L'oxydation chromique de Be_8, réalisée dans les conditions décrites à la page 59, donne l'oxo-4 hexène-2 oate d'éthyle trans :

$$EtO-CO-CH=CH-CO-C_2H_5$$

Nous en avons isolé, par chromatographie préparative sur une colonne DEGS, un échantillon restreint à seule fin d'en préciser les constantes :

$d_4^{20} = 1,028$ $n_D^{20} = 1,4502$ RM = 40,79 pour 40,35 théor.

d'en faire réaliser une microanalyse :

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_8H_{12}O_3$	61,51	7,69	30,76
Trouvé	60,70	7,66	31,41

et d'en préparer la dinitro phényl hydrazone ; F = 135°5 (littérature : 135° (32) (33) (34).

Microanalyse -

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_{14}H_{16}N_4O_6$	48,14	4,83	17,26	29,62
Trouvé	49,53	4,85	16,84	28,64

Le spectre infra-rouge de notre cétone est conforme à celui déjà publié (25). Son spectre de R. M. N. en confirme la structure trans. (cf. page 132 tableau IV).

De_4 n'est autre que la cétone précédente. L'examen d'un échantillon retiré par chromatographie préparative hors du mélange brut, ne laisse aucun doute à cet égard :

Microanalyse -

C %	H %	O %
60,78	7,60	31,41

2 - 4 dinitro phényl hydrazone : F = 135°5
fusion mixte 135°5

Spectre de R. M. N. et infra-rouge identiques à ceux du produit témoin, à un détail près toutefois pour le spectre de R. M. N. On y décèle la présence de faibles signaux supplémentaires que nous estimons dûs à la présence d'une petite quantité de cétone cis.

Ie_5 a pu être retiré des têtes de distillation de Be_8 par chromatographie préparative sur une colonne DEGS et identifié par la suite (cf. pages 99 et 100) de même que Ge_6 et Ge_7. (voir page 97).

Ce_3, isolé de ces mêmes têtes, mais en quantité très faible étant donné la difficulté que l'on rencontre à le condenser dans les recettes du chromatographe a pu être caractérisé par un spectre infra-rouge et un spectre de R. M. N. (cf. page 131 tableau III).

Ses constantes :

$d_4^{22} = 1,036$ $n_D^{22} = 1,4318$ RM = 39,53 pour 40,99

et les particularités de ses spectres permettent de l'identifier à l'oxo-4 éthyl-3 butanoate d'éthyle :

$$EtO\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}\text{-}CHO$$

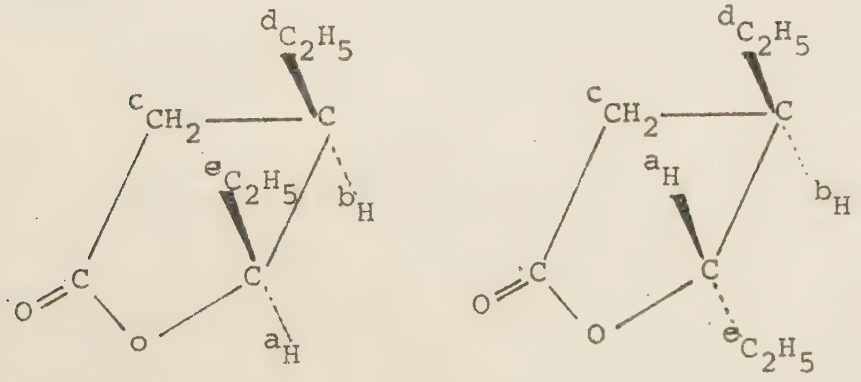
Cette conclusion est renforcée par le fait que, dans les opérations mettant en jeu des bromures d'alcoyl magnésium plus encombrés, nous avons pu (cf. pages 105 et 112) isoler en plus grande quantité et caractériser plus nettement des homologues supérieurs de l'aldéhyde-ester saturé représenté ci-dessus, homologues dont les temps de rétention sur une colonne LAC 6R 860 sont à peu près de même ordre de grandeur.

Seul E_9 n'a pu être isolé. Il a été assimilé à l'hydroxy-4 crotonate d'éthyle, par analyse chromatographique comparée avec celle d'un échantillon authentique.

b) Réaction avec deux moles de magnésien pour une molécule d'aldéhyde-ester :

Cette opération favorise la production des deux constituants responsables des pics 6 et 7 (fig. 4 page 74). Elle permet de les isoler par distillation hors du mélange final.

Les constituants Ge_6 et Ge_7 sont les deux lactones isomères :



E_6 = 98° E_6 = 102

$d_4^{22,5}$ = 0,979 $d_4^{22,5}$ = 0,991

$n_D^{22,5}$ = 1,4423 $n_D^{22,5}$ = 1,4462

RM = 38,38 RM = 38,61

pour RM = 38,61

Microanalyses -

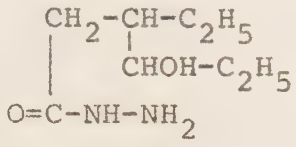
Trouvé		Calculé pour $C_8H_{14}O_2$
C % = 67,96	C % = 68,17	C % = 67,60
H % = 9,89	H % = 9,87	H % = 9,85
O % = 22,20	O % = 22,09	O % = 22,53

Spectre infra-rouge cf. page 134 (tableaux VI,VII)
sel d'hydrazine : F = 120° F = 108 - 110°.

Microanalyses -

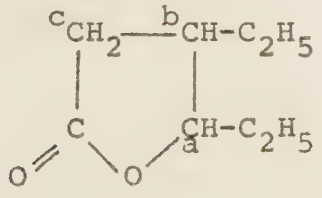
Trouvé		Calculé pour $C_8H_{18}N_2O_2$
C % = 54,63	C % = 54,38	C % = 55,17
H % = 10,18	H % = 10,30	H % = 10,34
O % = 16,46	O % = 16,49	O % = 16,09
N % = 18,97	N % = 18,83	N % = 18,39

Les spectres infra-rouge de ces sels d'hydrazine s'accorderaient avec une structure du type :

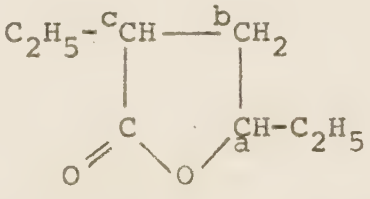


cf. page 134 (tableaux VI et VII).

C'est par comparaison des spectres de R. M. N. des deux lactones isomères qu'on choisit d'attribuer à la plus volatile la configuration cis en se basant sur des arguments déjà exposés à propos de leurs homologues inférieurs (cf. page 85). Ce sont également les particularités de leurs spectres de R. M. N. qui font écarter pour elles la possibilité d'une structure (II) diacoylée en α et γ adopter celle (I) que nous avons retenue.



(I)



(II)

Intensité 1
voisin 3,5 - 4 ppm

Multiplicité 6 ou 4

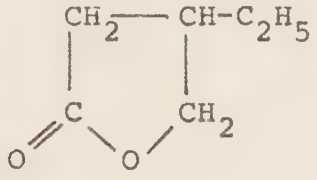
Intensité 1
voisin 3,5 - 4 ppm

Multiplicité 12 ou 5

C'est un quadruplet que présentent, vers 4,5 ppm , les spectres de chacune de nos deux lactones, ce qui permet d'éliminer la formule (II).

c) Action du magnésien du bromure d'éthyle sur l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle :

Cette action donne, avec rendement voisin de 90 %, l'éthyl-3 butyrolactone.



E_6 = 82° - 82°5

E_{22} = 99° (30)

d_4^{23} = 1,024 n_D^{23} = 1,4312

RM expérimentale 29,08 pour 29,37

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_6H_{10}O_2$	63,71	7,96	28,20
Trouvé	63,41	8,83	27,89

Equivalent moléculaire (saponification) ; 114,4 pour 114.

Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. cf. page 133 (tableau V).

Sel d'hydrazine : F = 72°.

Microanalyse -

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_6H_{14}N_2O_2$	49,31	9,58	21,91	19,17
Trouvé	49,46	9,21	21,99	18,80

Spectre infra-rouge : cf. page 133 (tableau V).

L'éthyl-3 butyrolactone est assimilable au constituant de nos produits bruts responsable du pic 5.

Les quelques décigrammes de Ie_5 obtenus par chromatographie préparative (cf. page 96) ont pu servir à préparer un sel d'hydrazine (F = 72°) dont la comparaison avec le dérivé de l'éthyl-3 butyrolactone a démontré l'identité des deux produits.

Fig. 5

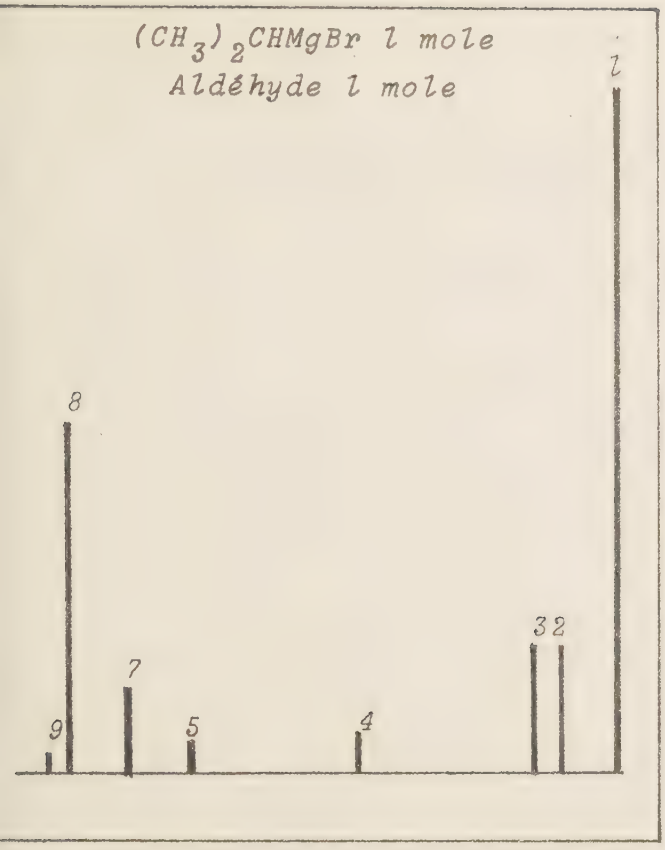


Fig. 6

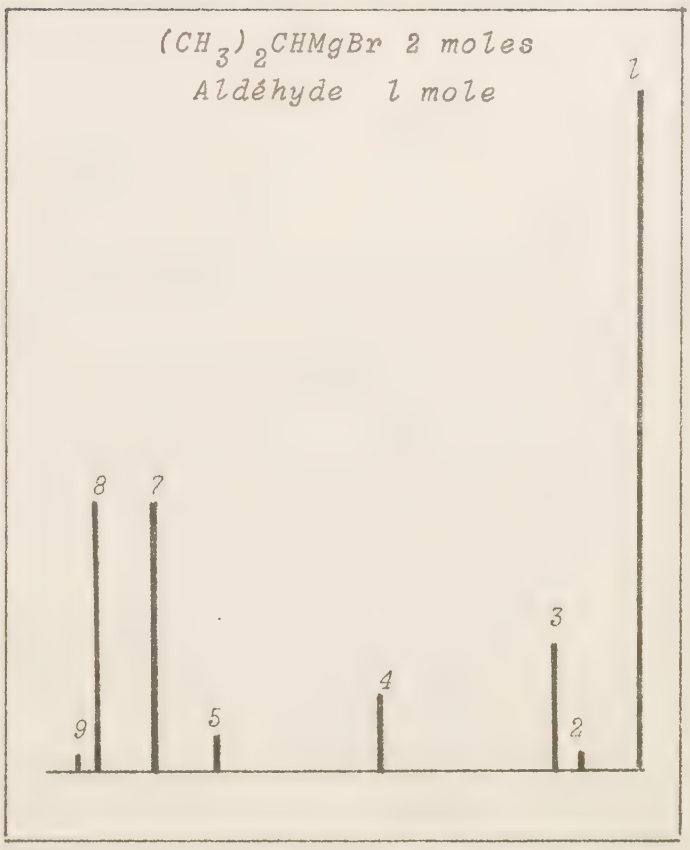


Fig. 7

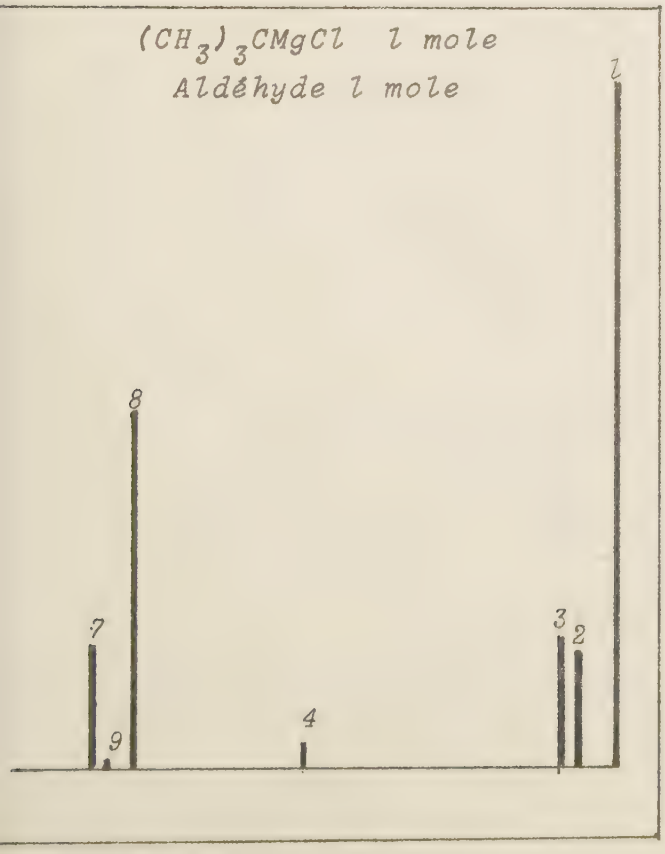
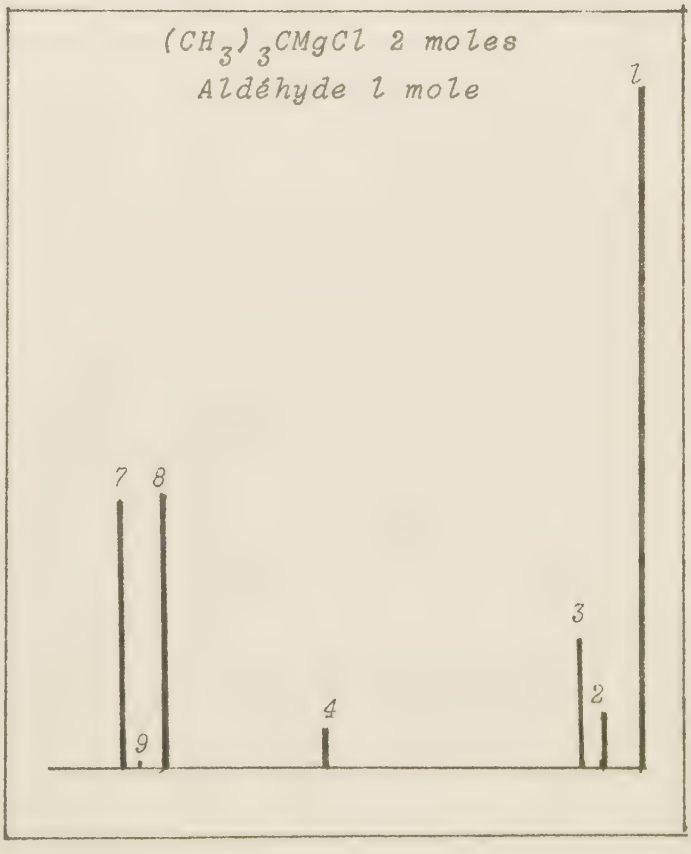


Fig. 8



3) MAGNESIEN du BROMURE d'ISOPROPYLE -

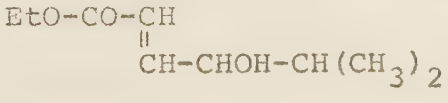
a) Réaction sur l'oxo-4 crotonate d'éthyle trans :

Les réactions réalisées avec $(CH_3)_2CHMgBr$ ne présentent pas, selon qu'on fait usage d'une ou de deux moles de magnésien pour une mole d'aldéhyde-ester, de différences aussi marquées que celles réalisées avec les magnésiens des bromures de méthyle ou d'éthyle.

Les chromatogrammes de la page 102 (fig. 5 et 7) en témoignent. La difficulté de séparer l'un de l'autre les sept composés correspondant aux pics numérotés de 2 à 9 tient, là encore, à leur multiplicité et à la proximité des points d'ébullition de certains d'entre eux. La chromatographie préparative fournit seule les moyens d'isoler, et pas toujours à l'état pur, de très faibles doses des constituants que nous désignerons par A_2, Di_4, Ii_5, Gi_7, E_9.

Par distillation peuvent seulement s'atteindre, à l'état de convenable pureté, ceux que nous nommerons : Ci_3 et Bi_8.

Bi_8 est l'alcool secondaire :



méthyl-5 hydroxy-4 hexène-2 oate d'éthyle trans

$E_5 = 110°$ $\quad d_4^{22} = 0,984$ $\quad n_D^{22} = 1,4516$

RM = 46,90 pour 46,40

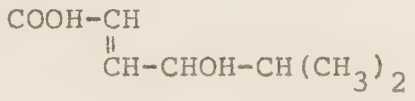
Equivalent moléculaire (saponification) : 171,96 pour 172.

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_9H_{16}O_3$	62,81	9,29	27,90
Trouvé	62,01	9,67	27,95

Spectre de R. M. N. et spectre infra-rouge : cf. page 136 (tableau VIII).

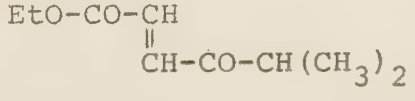
La saponification de l'alcool-ester Bi_8 par une base diluée fournit des cristaux : F = 94° (acétate d'éthyle) de l'acide-alcool :



hydroxy-4 méthyl-5 hexène-2 oïque trans

Spectre de R. M. N. et spectre infra-rouge : cf. page 137 (tableau IX).

L'oxydation de Bi_8 fournit la cétone :



oxo-4 méthyl-5 hexène-2 oate d'éthyle trans

dont un échantillon, séparé par chromatographie préparative de l'alcool inattaqué, se présente avec les constantes ci-après :

$d_4^{21,5}$ = 0,983 $n_D^{21,5}$ = 1,4440 RM = 45,82
pour 44,97

Spectre de R. M. N. et spectre infra-rouge :
cf. page 132 (tableau IV).

Cette cétone est le produit responsable du pic 4 ; Di_4 présente la même rétention chromatographique.

Ci_3 est l'oxo-4 isopropyl-3 butanoate d'éthyle.

$$EtO\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}CHO$$

E_5 = 81 - 82°

d_4^{21} = 0,9996 n_D^{21} = 1,4294 RM = 46,48
pour 45,44

2 - 4 dinitrophényl hydrazone : F = 147° - 150°

Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. :
cf. page 131 (tableau III).

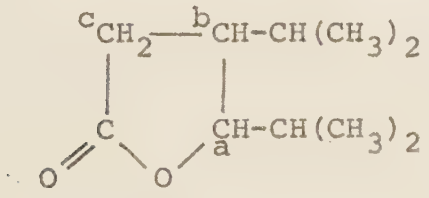
Des fractions distillées, en provenance de réactions qui ont mis en jeu deux molécules de magnésien pour une mole d'aldéhyde-ester, fractions dont le chromatogramme offre exclusivement les pics 7 et 8 en importance comparable, il est pratiquement impossible, même par chromatographie préparative, de séparer l'alcool Bi_8 de ce qui constitue

la lactone Gi_7. Ces deux produits s'entraînent l'un l'autre lors des rectifications. Leurs coefficients de rétention sur LAC6R 860 sont exagérément proches l'un de l'autre. Au surplus, la lactone Gi_7 est solide. Elle se dépose à l'état cristallisé dans les régions froides des appareils et colmate ceux-ci.

Nous avons pu en recueillir tout au plus quelques cristaux, ce qui nous a permis de déterminer sa température de fusion : F = 55°.

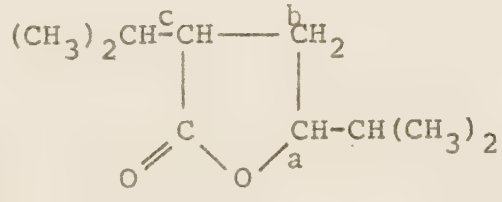
L'addition de deux moles de magnésien du bromure d'isopropyle à une molécule de l'alcool Bi_6 conduit un peu plus aisément à ce même composé. Cette opération nous a permis d'en obtenir un échantillon chromatographiquement identique au précédent, sur lequel nous avons pu réaliser un spectre infra-rouge et un spectre de R. M. N. : cf. page 135 (tableau VII).

Les particularités des spectres de R. M. N. font rejeter une formule de type (II).



(I)

Intensité 1
δ environ 3,5 - 4,5 ppm
Multiplicité 3 ou 4



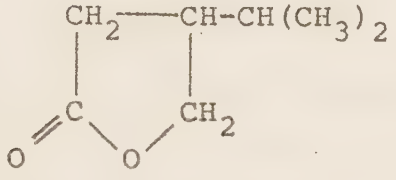
(II)

Intensité 1
δ environ 3,5 - 4,5 ppm
Multiplicité 8 ou 4

On trouve un triplet à 4,05 ppm.

b) Réaction sur l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle trans :

L'action de deux moles de magnésien du bromure d'isopropyle sur une molécule d'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle trans conduit à l'isopropyl-3 butyrolactone :



E_4 = 83° $d_4^{21,5}$ = 1,0049 $n_D^{21,5}$ = 1,4367

RM = 33,34 pour 34,22

Equivalent moléculaire (saponification) : 127,8 et 127,7 pour 128.

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_7H_{12}O_2$	65,62	9,37	25,00
Trouvé	65,52	9,50	24,95

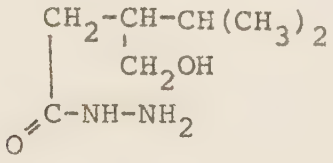
Spectres infra-rouge et de R. M. N. : cf. page 133 (tableau V).

Sel d'hydrazine : F = 108°.

Microanalyse -

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_7H_{16}N_2O_2$	52,50	10,00	20,00	17,50
Trouvé	52,27	10,40	20,09	17,12

Le spectre infra-rouge du sel d'hydrazine cf. page 133 (tableau V) révèle une structure du type :



L'isopropyl-3 butyrolactone est le constituant responsable du pic 5 dans les chromatogrammes de mélanges signalés à la page 102. Le spectre infra-rouge d'un échantillon de Ii_5 isolé à l'Autoprep et celui de l'isopropyl-lactone sont en tous points comparables. L'analyse chromatographique d'un mélange des deux produits démontre, de son côté, leur parfaite identité.

4) MAGNESIEN du CHLORURE de TERBUTYLE -

a) Réaction sur l'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle :

Les chromatogrammes réalisés sur le résultat brut des réactions entre une ou deux moles de magnésien et une mole d'aldéhyde-ester présentent le même nombre de pics (fig. 7 et page 102). Il en est six, numérotés : 2, 3, 4, 7, 8 et 9, correspondant à sept constituants distincts : A_2, Ct_3, Dt_4, Gt_7, Bt_8, E_9, dont deux relatifs aux pics 7 et 8 sortent, ainsi que la suite nous l'a montré, dans l'ordre inverse où ils se rangent de coutume dans les séries homologues inférieures, la lactone β γ bisubstituée, Gt_7 étant, cette fois, beaucoup plus retenue que l'alcool-ester secondaire Bt_8 par la phase stationnaire de la colonne.

On isole sans peine les constituants Bt_8 et Ct_3 par rectification à l'aide d'une colonne à bande tournante du type Haage :

Bt_8 est le diméthyl-5-5 hydroxy-4 hexène-2 oate d'éthyle trans.

$$EtO\text{-}CO\text{-}CH=CH\text{-}CHOH\text{-}C(CH_3)_3$$

$E_3 = 109°5$ $\quad d_4^{22} = 0,9899$ $\quad n_D^{22} = 1,4545$

RM = 50,90 pour 51,01

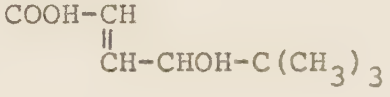
Equivalent moléculaire (saponification) : 186 et 186,2 pour 186.

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_{10}H_{18}O_3$	64,51	9,60	25,80
Trouvé	64,32	9,68	26,00

Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. : cf. page 136 (tableau VIII).

L'alcool-ester, traité par de la soude diluée, donne l'acide :



hydroxy-4 diméthyl-5-5 butène-2 oïque trans

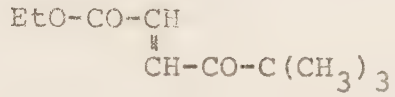
F = 97 (acétate d'éthyle)

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_8H_{14}O_3$	60,75	8,86	30,37
Trouvé	60,74	8,90	29,57

Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. : cf. page 137 (tableau IX).

L'oxydation de cet alcool-ester par CrO_3 fournit la cétone :



oxo-4 diméthyl-5-5 hexène-2 oate d'éthyle trans

d_4^{21} = 0,976 n_D^{21} = 1,4435 RM = 49,82 pour 49,59

2-4 dinitro phényl hydrazone : F = 89°

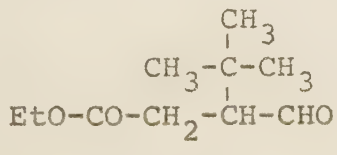
Microanalyse -

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_{16}H_2ON_4O_6$	52,74	6,04	26,27	15,38
Trouvé	52,55	5,50	26,20	15,23

Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. : cf. page 132 (tableau IV).

On peut identifier cette cétone au constituant Dt_4 par chromatographie analytique d'un mélange systématiquement enrichi en cétone authentique.

Ct_3 est l'oxo-4 tertiobutyl-3 butanoate d'éthyle :



E_6 = 91° d_4^{22} = 1,0125 n_D^{22} = 1,4513

RM = 49,48 pour 50,16 théor.

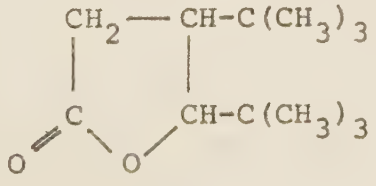
Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. : cf. page 131 (tableau III).

2-4 dinitro phényl hydrazone : F = 133°

Microanalyse -

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_{16}H_{22}N_4O_6$	52,45	6,55	26,22	15,30
Trouvé	51,90	6,04	26,50	15,46

Lorsque deux moles de magnésien, et non plus une seule, sont utilisées par mole d'aldéhyde-ester, le résultat de la réaction est un mélange plus concentré en le constituant Gt_7. A partir d'un tel mélange une chromatographie préparative permet, bien qu'avec difficulté, d'isoler une faible dose de produit et de l'identifier à une diterbutyl-3-4 butyrolactone :



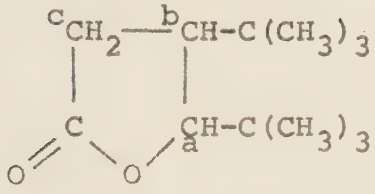
C'est un solide sublimable : F = 105°.

Microanalyse -

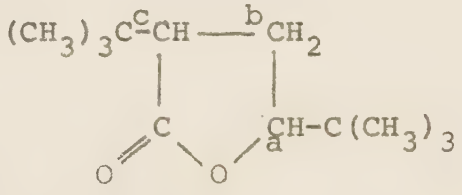
	C %	H %	O %
Calculé pour $C_{12}H_{22}O_2$	72,72	11,11	16,16
Trouvé	72,21	11,03	16,94

Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. : cf. page 135 (tableau VII).

Le spectre de R. M. N. présente un doublet vers 4 ppm , ce qui impose de choisir la structure (I) plutôt que la structure (II) :



(I)



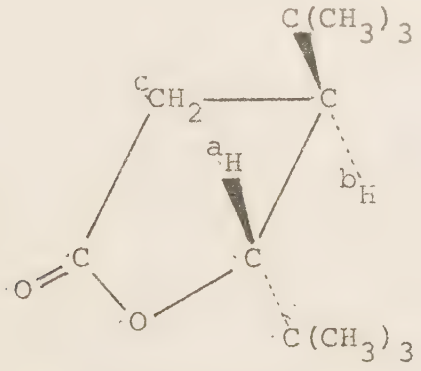
(II)

Proton a
Intensité 1
δ environ 3,5 - 4 ppm
Multiplicité 2

Proton a
Intensité 1
δ environ 3,5 - 4 ppm
Multiplicité 3

Le chromatogramme ne présente qu'un seul pic relatif aux dialcoyl lactones, comme cela est déjà le cas lorsqu'on fait usage de bromure d'isopropyl magnésium. Il n'y a pas formation des deux composés cis et trans possibles mais seulement de l'un ou de l'autre. Nous n'avons aucun

moyen de classer Gt_7 comme cis ou trans mais il est logique de penser que, la forme la plus stable étant la moins encombrée c'est-à-dire la forme trans :



Gt_7 correspond à cette structure.

L'action du magnésien terbutylique sur l'alcool-ester Bt_8 ne conduit d'ailleurs elle-même qu'à la formation d'une seule lactone, identique à celle isolée au cours de la réaction magnésienne consommant l'oxo-4 crotonate d'éthyle.

Les constituants A_2 et E_9 sont toujours les mêmes, ce sont :

l'oxo-4 crotonate d'éthyle
l'hydroxy-4 crotonate d'éthyle

b) Réaction sur l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle trans :

Cette réaction restitue l'ester-alcool après hydrolyse finale. Elle ne nous conduit qu'à des traces d'un produit lactonique. Nous n'avons pas pu l'isoler mais nous en avons enregistré la présence dans l'alcool récupéré. Le spectre infra-rouge de ce dernier montre une faible raie : C=O lactone à 1783 cm^{-1}.

Fig. 9

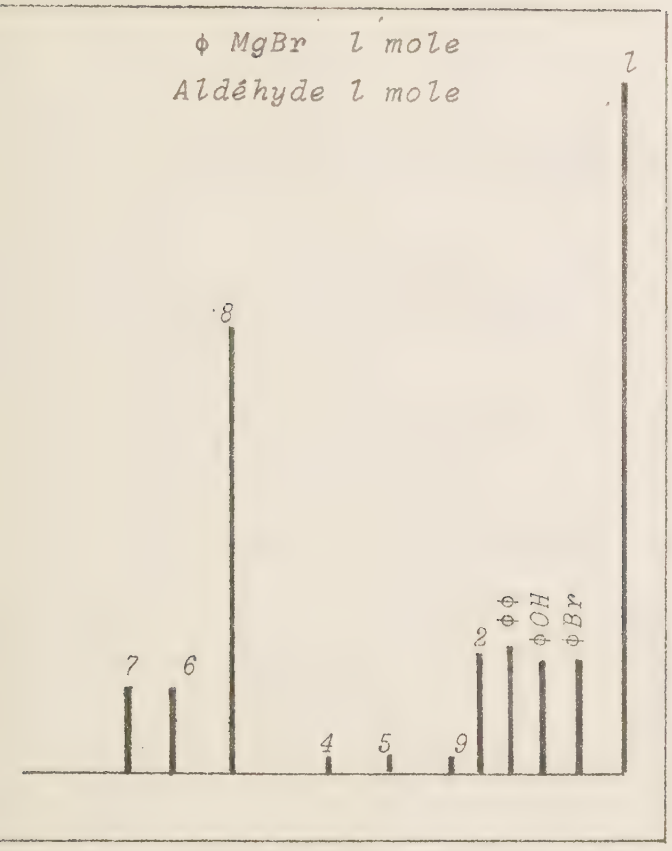


Fig. 10

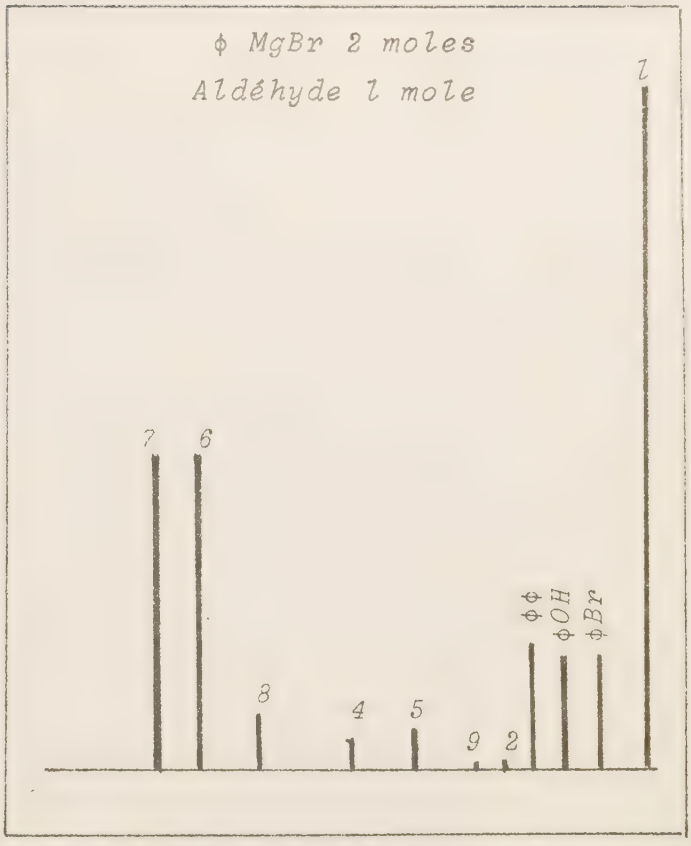


Fig. 11

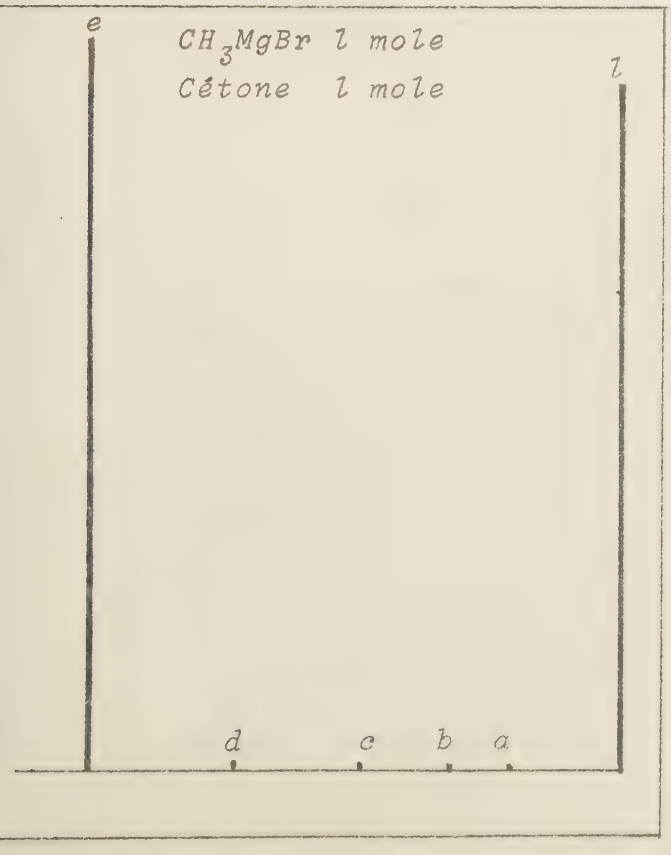
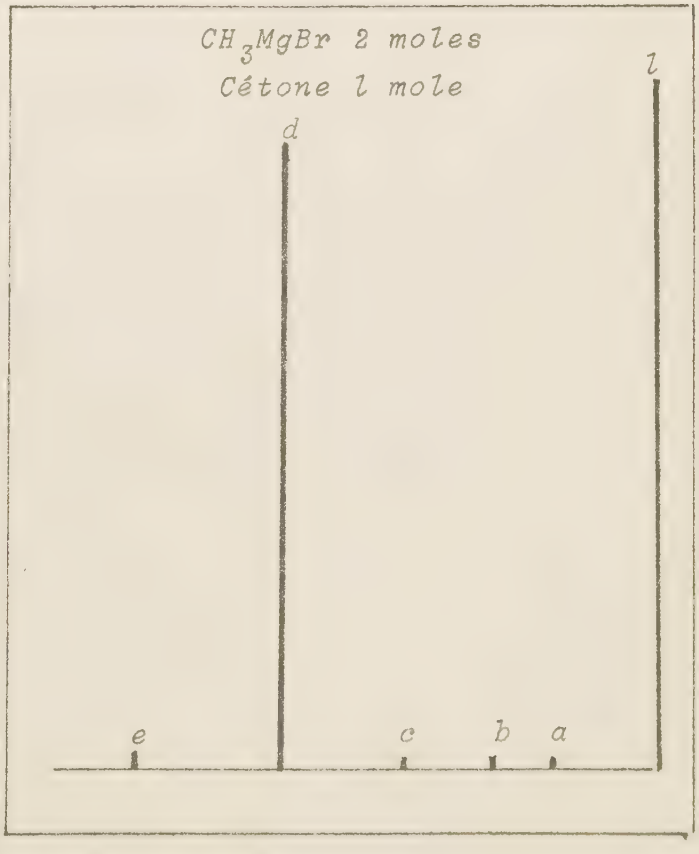


Fig. 12

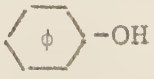
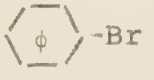


5) MAGNESIEN du BROMURE de PHENYLE -

Réaction avec une mole de magnésien pour une mole d'aldéhyde-ester :

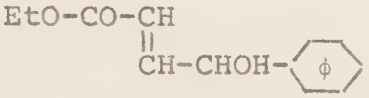
Le produit de la réaction est un liquide très visqueux, difficile à soumettre à chromatographie en raison de la longueur, sur une colonne LAC6R 860, des temps de rétention relatifs à chacun de ses constituants.

Avec une colonne du type GESE 30 silicone Rubber le chromatogramme du mélange est obtenu plus rapidement. Il présente (fig. 9 et 10 page 116) dix pics, les sept derniers, que nous numérotons comme à l'accoutumée : 2, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 étant précédés de trois autres dont nous avons pu nous rendre compte qu'ils étaient attribuables à trois composés, nés de réactions parasites. Isolés par chromatographie préparative, ces trois produits ont été identifiés par leurs spectres de R. M. N. : ce sont :

le phénol	le bromure de phényle	le diphényle
		

On peut également isoler, par chromatographie préparative, les composés liquides A_2 et Dp_4. Des trois produits Gp_6, Gp_7 et Bp_8, le premier et le second sont des solides : leur séparation a été possible par essorage des cristaux apparus dans les résidus de rectification du composé Bp_8.

Ce dernier qui, seul, peut se retirer par distillation hors du mélange brut est l'ester-alcool secondaire.



hydroxy-4 phényl-4 butène-2 oate d'éthyle trans

E_2 = 167° - 170° n_D^{22} = 1,5253 d_4^{22} = voisin de 1,5

(le produit très visqueux ne se prête pas à une détermination précise de densité).

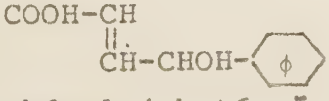
Equivalent moléculaire (saponification) : 205-204 pour 206.

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_{12}H_{14}O_3$	69,86	6,90	23,24
Trouvé	69,88	7,00	23,26

Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. : cf. page 136 (tableau VIII).

La saponification de Bp_8 par la soude diluée conduit à l'acide :



hydroxy-4 phényl-4 buténoïque trans

F = 117° (eau)

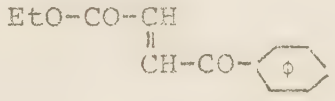
Equivalent moléculaire (acidimétrie) : 178 pour 178.

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_{10}H_{10}O_3$	67,41	5,61	26,96
Trouvé	66,79 67,42	5,58 5,73	27,14 26,53

Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. : cf. page 137 (tableau IX).

L'oxydation chromique de l'alcool Bp_8 fournit l'oxo-4 phényl-4 butène-2 oate d'éthyle trans:



E_{11} = 145° - 146°5 d_4^{22} = 1,115 n_D^{22} = 1,5379

RM = 55,70

pour 55,22

Littérature (31) : E_{25} = 184°-185°

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_{12}H_{12}O_3$	70,50	23,50	5,88
Trouvé	71,01	23,06	5,97

Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. : cf. page 132 (tableau IV).

2-4 dinitrophényl hydrazone : F = 165°

Microanalyse -

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_{18}H_{16}N_4O_6$	56,25	4,16	25,60	14,58
Calculé	56,15	4,17	24,61	14,74

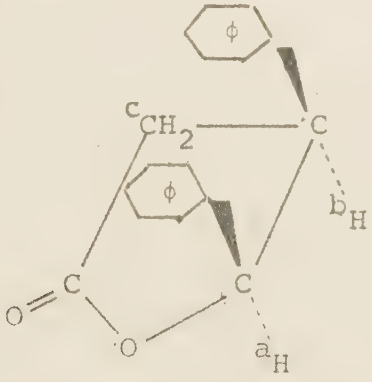
Il est aisé d'identifier cette cétone au composé Dp_4. L'échantillon isolé à l'Autoprep (cf. page) donne le même spectre infra-rouge que la cétone authentique cf. page (tableau).

b) Réaction avec deux moles de magnésien pour une mole d'aldéhyde-ester :

On augmente, ce faisant, considérablement, dans le chromatogramme du produit brut, l'importance des pics 6 et 7 alors que celle du pic 8 s'atténue d'autant.

Une distillation rapide, dans un appareil démuni de colonne, sépare des têtes, recueillies jusqu'à 167° sous 12 mm, d'un résidu moins volatil qui se solidifie en partie par refroidissement.

Les cristaux qu'on peut essorer sont apparemment les responsables des pics 6 et 7 de nos chromatogrammes complexes. Cependant, après reprise dans un mélange d'éther de pétrole (1 volume) et de benzène (3 volumes), ils semblent formés d'une espèce chimique unique, d'ailleurs connue. Leur température de fusion : F = 109° - 111° et leur spectre infra-rouge sont ceux de la diphényl-3-4 butyrolactone cis (35 - 36) :



Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. : cf. page 134 (tableau VI).

Equivalent moléculaire (saponification) : 236 pour 238.

Microanalyse -

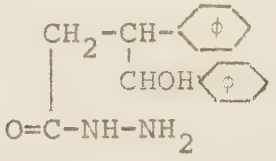
	C %	H %	O %
Calculé pour $C_{16}H_{14}O_2$	80,67	5,88	13,44
Trouvé	80,75	5,80	13,31

Sel d'hydrazine : F = 148°5 - 149° (acétate d'éthyle).

Microanalyse -

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_{16}H_{18}N_2O_2$	71,11	6,66	11,85	10,37
Trouvé	70,66	6,93	11,84	10,82

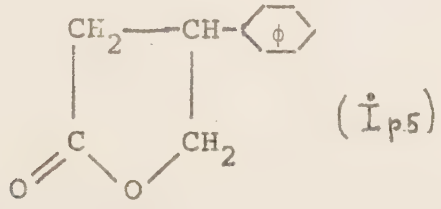
Le spectre infra-rouge de ce composé justifie une structure du type : cf. page 134 (tableau VI).



Les cristaux f. 109° - 111° sont chromatographiquement purs. Ils ne donnent qu'un seul pic, lequel est celui relatif au constituant que nous nommons Gp_6. Nous n'avons pas retrouvé ce qui serait le constituant Gp_7.

c) Action de deux moles de magnésien du bromure de phényle sur l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle trans :

Cette action donne naissance à la lactone :



$(\dot{I}_{p5})$

phényl-3 butyrolactone

E_{112} = 158°5 F = 51°

Littérature : F = 46°5 (26)

Microanalyse -

	C %	H %	O %
Calculé pour $C_{10}H_9O_2$	74,07	6,17	19,75
Trouvé	74,55 74,14	6,10 6,16	19,75

Equivalent moléculaire (saponification) : 163 pour 162.

Spectre infra-rouge et spectre de R. M. N. : cf. page 133 (tableau V).

Sel d'hydrazine : F = 126°5

Microanalyse -

	C %	H %	O %	N %
Calculé pour $C_{10}H_{13}N_2O_2$	61,85	7,21	16,40	14,43
Trouvé	62,05	7,28	16,45	14,60

On retrouve cette lactone dans les mélanges nés des réactions magnésiennes sur l'aldéhyde-ester. Le pic 5 de leurs chromatogrammes lui est dû. Il est facile de s'en assurer par chromatographie d'un échantillon enrichi en phényl-3 butyrolactone ; le pic 5 est considérablement amplifié.

Comme dans les opérations portant sur des magnésiens aliphatiques A_2 et E_9 sont toujours les mêmes, à savoir l'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle (A_2) et l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle (E_9).

E_9 figure à l'état de traces à peine perceptibles et ne peut être isolé d'aucune façon.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - FUNKE (A.) et KARRER (P.)
Helv. Chim. Acta 1949 32 p. 1016.

(2) - BOHLMANN (F.) et Coll.
Ber. 1956 89 p. 1276.

(3) - C. A. 1957 p. 17985.

(4) - ALDER (K.) et FARINA (F.)
Anales de Fisica y Quimica (Espagne) 1958 54 B p. 689.

(5) - RAMBAUD (R.) et VESSIERE (M.)
Bull. Soc. Chim. 1961 p.1567.

(6) - MARSHALL (J.)
J. Chem. Soc. 1925 127 p. 2184.

(7) - RAMBAUD (R.)
Bull. Soc. Chim. 1934 121 p. 1317.

(8) - CHEMINAT(B.) et RAMBAUD (R.)
C. R. Acad. Sci. 1964 258 p. 6182-84.

(9) - STEVENS (P. G.)
J. Amer. Chem. Soc. 1935 57 p. 1112.

(10) - MUNCH-PETERSEN (J.)
Bull. Soc. Chim. 1966 p. 471-480.

(11) - VOLKEN FRANZEN et LOTTE (F.) KUNTCHER
Ann. Chem. 1959 623 p. 68-73.

(12) - BILLET (D.)
Ber. 1949 (5) 16 D 297.

(13) - STOBBE (H.)
Ber. 1893 26 p. 2312.

(14) - JOHNSON (W. S.) et DAUB (G. H.)
Organict React 1951 6-1.

(15) - AKREM (I.) et Coll.
Zh. Obshch. Khim (U. R. S. S.) 1955 25 p. 1345.

(16) - LESPIEAU (C. R.)
C. R. Acad. Sci. 1899 129 p. 225.

(17) - BINON (F.) BRUCKNER (P.) et DETOUR (G.)
Bull. Soc. Chim. 1963 72 p. 166-177.

(18) - RAMBAUD (R.) et BROCHE (A.)
Bull. Soc. Chim. 1959 p. 93.

(19) - ATTENBURROW (J.) CAMERO (A. F. B.)
J. Chem. Soc. 1952 p. 1096.

(20) - LAPORTE (J. F.) et RAMBAUD (R.)
C. R. Acad. Sci. 1966 262 p. 1095-1098.

(21) - EISNER (U.) EWIDGE (J. A.) et LINSTEAD (R. P.)
J. Chem. Soc. 1951 p. 1501.

(22) - ADAMS (R.) WILKINSON (J. M.)
J. Amer. Chem. Soc. 1943 65 p. 2207.

(23) - WYNN (R. W.) et GORWIN (A. H.)
J. Org. Chem. 1950 15 p. 203.

(24) - LAUCHENAUER (R.)
Helv. Chim. Acta 1947 30 p. 1505.

(25) - HELLSTRÖM (N.)
C. A. 1963 58 p. 12089 b.

(26) - FALKE (J.) HUPES (N.) et KORTE (F.)
Ber. 1964 97 (3) p. 863-71.

(27) - NENITZESCU (D.)
Ber. 1937 70 B p. 277-283.

(28) - BLAISE (E.) LUTTRINGER (A.)
C. R. Acad. Sci. 1905 140 p. 792.

(29) - FICHTER (Fr.) et Coll.
Ber. 1909 p. 4712.

(30) - SIRCAR (S. S. G.)
J. Chem. Soc. 1928 p. 901.

(31) - CONANT (I) LUTZ (J.)
J. of the A.Soc. 1923 p. 1052-1056.

(32) - MOFFATT (J. S.) NEWBERY (G.) WEBSTER (W.)
J; Chem. Soc. 1946 451-4 .

(33) - C. A. 1961 55 p. 9351.h.

(34) - NOLTES (A. W.) et KOGL (F.)
Rec. Tr. Chim. (Pays-Bas) 1961 80 p. 1334-47.

(35) - SALMON (F.) et Coll.
C. R. Acad. Sci. 1948 227 p. 437-9.

(36) - LOYTON (L.) et ZAGALO (A.)
J. Org. Chem. 1960 25 824-6.

(37) - ENSLIN (P. R.) et WORTON (K. B.)
Chim. et Ind. 1959 p. 162-163.

(38) - LAVIE (D.) et SHVO (Y.)
J. Am. Chem. Soc. 1960 82 p. 966-70.

(39) - ENSLIN (P. R.) HUGO (J. M.) NORTON (K.)
J. Chem. Soc. 1960 p. 4779-87.

(40) - DULON (R.) VILKAS (M.) PFAU (M.)
C. R. Acad. Sci. 1959 249 p. 429-31.

(41) - PFAU (M.) DULON (R.) VILKAS (M.)
C. R. Acad. Sci. 1960 251 p. 2188-90.

(42) - VISCONTINI (M.) et Coll.
Helv. Chim. Acta 1951 34 p. 1834.

(43) - BORSCHE (W.) MÜLLER (W.) BODENSTEIN (C. A.)
Ann. Chem. 1929 p. 122.

(44) - BAR (J.)
Z. Anorg.Allg. Ch. 1936 228 p. 85.

TABLEAU n° I

COMPOSES DERIVANT de l'ACTION de HCN

sur l'ALDEHYDE-ESTER

* SPECTRES INFRA-ROUGE

SPECTRES INFRA-ROUGE (dans CCl_4) en cm^{-1}	d n	RM=trouvé RM=théor.	Ebullition ou Fusion	COMPOSES DERIVANT de l'ACTION de HCN sur l'ALDEHYDE-ESTER * composés jamais décrits
3521 3125 1724 1389 1330 1342 1149 1111 1091 1053 1031 1015 980 900 934 833 3521 cm^{-1} OH 1724 cm^{-1} C=O ester C=O acide	d_4^{18}=1,1447 n_D^{18}=1,4305	RM=32,96 pour 32,89	E_8= 136-138°5	EtO-CO-CH_2-CH_2-COOH
3012 2985 2924 2907 2222 1761 1724 1650 1460 1435 1362 1340 1117 1015 847 2222 cm^{-1} CN nitrile 1761 cm^{-1} C=O lactonique 1724 cm^{-1} C=O ester 1650 cm^{-1} C=C	d_4^{20}=1,1513 n_D^{20}=1,4555	non calculé (Mélange)	E_5= 198°5-205	Mélange de : EtO-CO-CH_2-CH=C-CN * EtO-CO-CH_2-CH-COOH EtO-CO-CH_2-CH_2-C-CN * EtO-CO-CH_2-C-COOH
3500 3049 2994 2907 2206 1724 1471 1462 1389 1366 1337 1149 1091 1058 980 909 854 vers 3500 bande très large OH 1724 cm^{-1} C=O ester 2206 cm^{-1} C≡N nitrile	d_4^{21}=1,075 n_D^{21}=1,4331	RM=51,50 pour 51,47	E_{25}= 134-136°	EtO-CO-CH=CH-CHOH-CH_2-C(CN)(OH)-CH_3 *

TABLEAU n° II

PREPARATION

de l'OXO-4 BUTENE-2 OATE d'ETHYLE TRANS

* SPECTRES INFRA-ROUGE

* SPECTRES de R. M. N.

RAIES INFRA-ROUGE cm^{-1} (SOLUTION DANS CCl_4)

Identification des raies voir page suivante

3676	3448	2257	1447	1429	1408	1 350	1299
1282	1250	1205	1163	1087	1064	1042	1010
961	952	943	892	877	854	826	699

3472	2994	2959	2941	2915	2874	1724	1449
1429	1404	1370	1325	1299	1242	1183	1149
1089	1075	1053	1031	970	943	909	862
833	724						

3226	1724	1658	1429	1404	1299	1282	1198
1098	1087	1005	970	961	869	833	

3636	3448	2994	2941	2924	2874	1718	1658
1460	1445	1389	1366	1299	1274	1220	1170
1093	1036	1000	990	952	909	854	833
678							

2959	2809	2451	1724	1695	1639	1471	1447
1389	1370	1300	1274	1242	1170	1099	1031
980	862						

IDENTIFICATION des RAIES INFRA-ROUGE

2257 cm^{-1} CN nitrile ;

3676 cm^{-1} OH libre ;

3448 cm^{-1} OH lié.

3472 cm^{-1} OH ;

1724 cm^{-1} C=O ester.

1724 cm^{-1} C=O acide

1658 cm^{-1} C=C

3636 cm^{-1} OH libre ; 3448 OH lié ;
1718 cm^{-1} C=O ester ; 1658 cm^{-1} C=C ;
1299 cm^{-1} =CH déformation dans le plan ;
990 cm^{-1} déformation en dehors du plan pour composé trans ;
1093 cm^{-1} C-O alcool ; 1170 cm^{-1} C-OC ester.

1724 cm^{-1} C=O ester ;

1695 cm^{-1} C=O aldéhyde ;

1639 cm^{-1} C=C.

SPECTRES de R. M. N. (SOLVANTS DIVERS)	d n	RM pour RM théor.	Ebullition ou Fusion	PREPARATION de l'OXO-4 BUTENE-2 OATE d'ETHYLE TRANS COMPOSES INTERMEDIAIRES
2,73 (2) (CH_2Cl) 3,65 (2) (CH_2) 3,86 (1) (OH) 4 et 4,5 (1) (CH) $CN-CH_2-CHOH-CH_2Cl$	$d_4^{15}=1,257$ $n_D^{15}=1,4735$	RM=37,22 pour 37,96	$E_{13}=135°$	$CN-CH_2-CHOH-CH_2Cl$
1,27 (3), 4,15 10^{-6} (3) (CH_3-CH_2) 3,83 (1) (OH) 3,84 (2) (CH_2Cl) 2,55 (2) (CH_2) entre 3,70 et 4,50 (1) (CH) $EtO-CO-CH_2-CHOH-CH_2Cl$	$d_4^{19}=1,204$ $n_D^{19}=1,4525$	RM=36,4 pour 37,9	$E_{16}=$ 115-116°	$EtO-CO-CH_2-CHOH-CH_2Cl$
4,30 (2) (CH_2) 6,03 (CHb) 7,05 (CHa) 6,80 (OH) acide $HO-CO-\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H-CH_2OH$	/	/	F=107°	$HO-CO-CH=CH-CH_2OH$ Trans
1,15 (3) 4,15 10^{-6} (2) (C_2H_5) 4,25 (2) (CH_2) 5,85 6,12 10^{-6} (1) (CHa) 6,82 7,10 10^{-6} (1) (CHb) 4,60 (1) (OH) $EtO-CO-\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H-CH_2OH$	$d_4^{17}=1,077$ $n_D^{17}=1,461$	RM=33,1 pour 32,60	$E_{13}=$ 119-120°	$EtO-CO-CH=CH-CH_2OH$ Trans
1,98 (3) 4,28 10^{-6} (2) (C_2H_5) 6,70 (1) (CHb) 6,80 (1) (CHa) 9,70 (1) (H) aldéhyde $EtO-CO-\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H-CHO$	$d_4^{22}=1,059$ $n_D^{22}=1,453$	RM=32,7 pour 29,3	$E_{15}=$ 75°5-76°5	$EtO-CO-CH=CH-CHO$ Trans

TABLEAU n° III

ALDEHYDES SATURES

* SPECTRES INFRA-ROUGE

* SPECTRES de R. M. N.

RAIES INFRA-ROUGE en cm^{-1} DES ALDEHYDES SATURES

(SOLVANT CCl_4)

2976	2941	2890	1730	1706	1456	1443	1412	1370	1346
1325	1282	1250	1220	1176	1093	1063	1029	934	862

1730 cm^{-1} C=O aldéhyde saturé
1706 cm^{-1} C=O ester
934 cm^{-1} déformation H aldéhydique

2959	941	2924	2874	1724	1706	1464	1464	1445	1412
1370	1333	1266	1176	1081	1076	934	735		

1724 cm^{-1} C=O aldéhyde saturé
1706 cm^{-1} C=O ester
934 cm^{-1} déformation H aldéhydique

2985	2954	2924	2899	1730	1712	1484	1471	1429	1404
1370	1337								

1730 cm^{-1} C=O aldéhyde saturé
1712 cm^{-1} C=O ester

SPECTRES de R. M. N. (SOLUTION dans CCl_4) des ALDEHYDES-ESTERS SATURES	d n	RM pour RM théor.	Ebullition	Les ALDEHYDES-ESTERS SATURES du TYPE $EtO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{R}{\|}}{CH}-CH_2-CHO$
1,22 (3) ; 4,08 (2) (C_2H_5) ; 2,28 (2) (CH_2a) ; 1,85 (1) (CHb) ; 1,20 (3) (CH_3d) ; 9,75 (1) (H de CHO).	d_4^{22}=1,066 n_D^{22}=1,4318	39,53 40,99	Isolé Autoprep	$EtO-CO-\overset{\overset{CH_2-CH_3}{\|}}{CH}-CH_2-CHO$ *
1,21 (3) ; 4,10 (2) (C_2H_5) ; 2,60 (2) (CH_2a) ; 1,70 à 2,80 (1) (CHb) (1) (CHc) 0,90 (6) ($(CH_3)_2$) ; 10 (1) (H de CHO)	d_4^{21}=0,9996 n_D^{21}=1,4294	46,48 45,44	E_5= 81-82°	$EtO-CO-\overset{\overset{CH(CH_3)_2}{\|}}{CH}-CH_2-CHO$ *
1,23 (3) ; 4,12 (2) (C_2H_5) ; 2,70 (2) (CHa) ; 2,61 (1) (CHb) ; 0,95 (9) ($(CH_3)_3$) ; 9,24 (1) (H de CHO).	d_4^{22}=1,0125 n_D^{22}=1,4413	49,48 50,16	E_6=91°	$EtO-CO-\overset{\overset{C(CH_3)_3}{\|}}{CH}-CH_2-CHO$ *

TABLEAU n° IV

CETONES ESTERS

* SPECTRES INFRA-ROUGE

* SPECTRES de R. M. N.

RAIES INFRA-ROUGE en cm^{-1} (SOLUTION DANS CCL_4)

DES CETONES ESTERS

3623	3564	3425	3356	3067	2976	2941	2907
2874	1724	1701	1678	1634	1618	1471	1439
1361	1385	1362	1351	1282	1258	1220	1176
1156	1099	1036	980	943	869	709	
2976	2933	2899	2632	1718	1695	1681	1629
1616	1460	1449	1408	1389	1379	1366	1351
1299	1279	1250	1176	1111	1093	1070	1026
980	700						
2959	2941	2874	1724	1706	1634	1629	1466
1445	1408	1385	1370	1348	1333	1299	1266
1235	1212	1183	1111	1093	1042	1031	980
862	806	729					
2941	2915	2874	1724	1695	1639	1629	1475
1466	1445	1397	1370	1297	1263	1250	1176
1163	1093	1075	1031	1000	980	885	845
729	644	684					
3086	3012	2967	2924	1961	1887	1730	1681
1639	1626	1603	1587	1481	1471	1449	1399
1393	1370	1342	1330	1299	1266	1224	1200
1170	1111	1094	1034	1026	1005	980	877
724	684						

RAIE CARACTERISTIQUE DE ϕ	C=O ESTER	C=O CETONIQUE TRANS	C=O CETONIQUE CIS	C=C TRANS	C=C CIS	CH= DEFORMATION DANS LE PLAN	VIBRATION DANS LE PLAN ϕ	DEFORMATION EN DEHORS PLAN TRANS	DEFORMATION EN DEHORS PLAN CIS
	1724	1701	1679	1634	1619	1292		980	709
	1719	1695	1681	1629	1616	1299		980	700
	1724	1701	1680	1634	1629	1299		980	1634
	1724	1695	1677	1639	1626	1297		980	684
1961 et 1987	1730	1691	1639	1624	1603	1299	1587	980	684

TABLEAU n° V

LACTONES MONOSUBSTITUEES en 3

* SPECTRES INFRA-ROUGE

* SPECTRES INFRA-ROUGE
des COMPOSES DERIVANTS de l'ACTION de NH_2-NH_2

* SPECTRES de R. M. N.

TABLEAU n° V

LACTONES MONOSUBSTITUEES en 3

* SPECTRES INFRA-ROUGE

* SPECTRES INFRA-ROUGE
des COMPOSES DERIVANTS de l'ACTION de NH_2-NH_2

* SPECTRES de R. M. N.

RAIES INFRA-ROUGE en cm^{-1} des COMPOSES DERIVANT de l'ACTION de NH_2-NH_2 sur les LACTONES MONOSUBSTITUEES 3

SPECTRES dans KBr

3279	3205	3049	1626	1541	

1626 cm^{-1} raie $C(=O)-NH-$

3333	3185	3049	1629	1527	1453	1427	1374

1629 cm^{-1} raie $C(=O)-NH-$

3226	3175	3049	1634	1538			

1634 cm^{-1} raie $C(=O)-NH-$

3333	3185	1653	1639				

1653 et 1639 cm^{-1} raies $C(=O)-NH-$

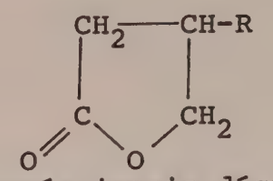
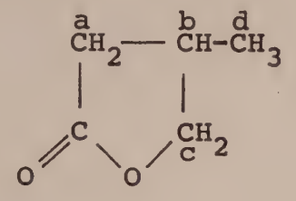
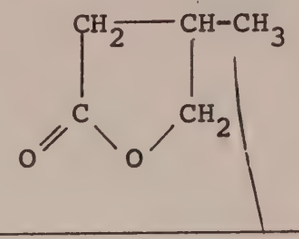
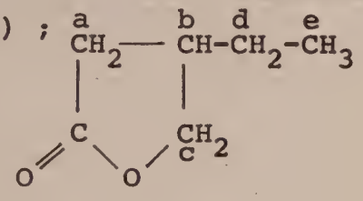
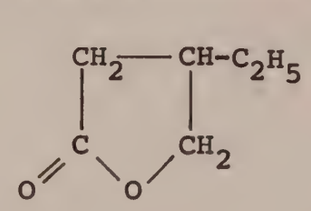
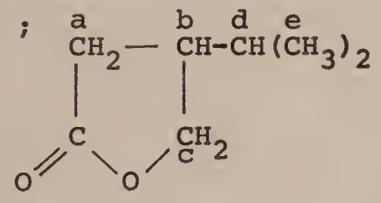
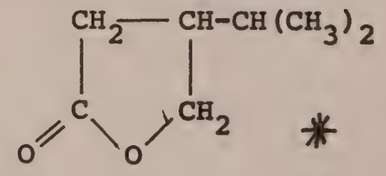
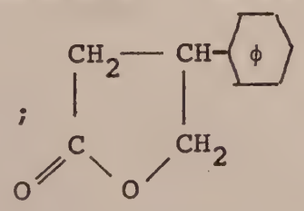
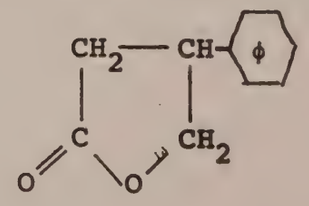
SPECTRES de R. M. N. (SOLUTION dans CCl_4)	d n	RM pour RM théor.	Ebullition ou Fusion	 composés jamais décrits *
1,85 à 2,80 (2) (CHa) ; 1,50 à 3 (1) (CHb) ; 4,05 (2) (CH_2c) ; 1 à 1,25 (3) (CH_3d). 	d_4^{22}=1,036 n_D^{22}=1,4305	24,94 24,83	E_{95}=77°	
1,80 à 2,80 (3) (CHa et CHb) ; 4,15 (2) (CH_2c) ; 1,15 à 1,80 (2) (CH_2d) ; 0,85 à 1,15 (3) (CH_3e). 	d_4^{23}=1,024 n_D^{23}=1,4312	29,08 29,37	E_6= 82-82°5	
2 à 2,70 (3) (CH_2a et CH_2b) ; 3,75 à 4,55 (2) (CH_2c) ; 1,20 à 2 (1) (CHd) ; 0,91 (6) ($(CH_3)_2$). 	d_4^{215}=1,0049 n_D^{215}=1,4367	33,34 34,22	E_4=83°	 *
2,56 (2) (CH_2a) ; 3,40 à 4,80 (CHb) et (CH_2c) ; 7,30 (5) (ϕ). 	/	/	E_{12}=158°5	

TABLEAU n° VI

LACTONES DISUBSTITUEES en 3-4 COMPOSES CIS

*SPECTRES INFRA-ROUGE

*SPECTRES INFRA-ROUGE
des COMPOSES DERIVANT de l'ACTION de NH_2-NH_2

*SPECTRES de R. M. N.

TABLEAU n° VI

LACTONES DISUBSTITUEES en 3-4 COMPOSES CIS

*SPECTRES INFRA-ROUGE

*SPECTRES INFRA-ROUGE
des COMPOSES DERIVANT de l'ACTION de NH_2-NH_2

*SPECTRES de R. M. N.

RAIES INFRA-ROUGE en cm^{-1} DES COMPOSES DERIVANT DE L'ACTION DE NH_2-NH_2 SUR LES LACTONES DISUBSTITUEES EN 3-4

333	3205	3049	1629	1534	1449	1433	1379

1629 cm^{-1} raie $C(=O)-N-$

3333	3185	1639	1527	1449	1429	1379	

1639 cm^{-1} raie $C(=O)-N-$

3333	1639	1629					

1639 et 1629 cm^{-1} raie $C(=O)-N-$

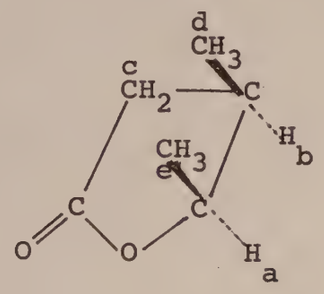
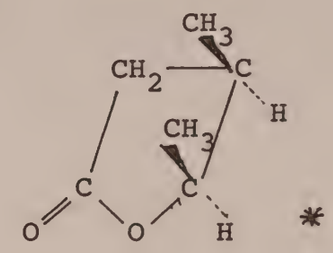
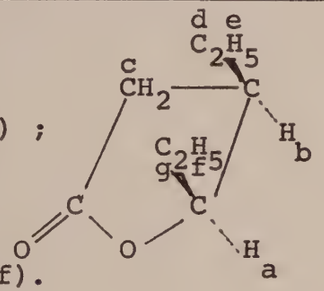
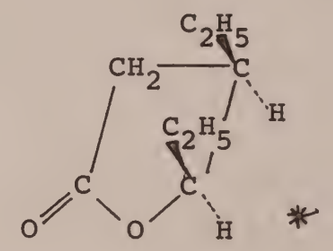
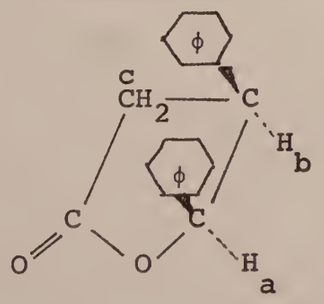
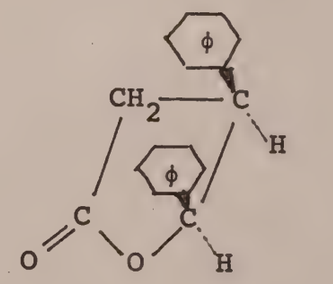
SPECTRES de R. M. N. dans CCl_4 des LACTONES DISUBSTITUEES en 3-4	d n	RM trouvé RM théor.	Ebullition	LACTONES DISUBSTITUEES en 3-4 COMPOSES CIS jamais décrits
4,05 (1) (CHa) ; 1,90 à 290 (1) (CHb) (2) (CH_2c) ; 1,35 (3) (CH_3e) ; 1,00 (3) (CH_3d). 	d_4^{20} =1,006 n_D^{20} =1,4287	29,19 29,37	E_5= 80-80°5	 *
3,95 (1) (CHa) ; 1,90 à 3 (1) (CHb) (2) (CH_2c) ; 0,90 (6) (CH_3e et CH_3g) ; 1,20 à 1,90 (4) (CH_2d et CH_2f). 	d_4^{225}=0,979 n_D^{225}=1,4423	38,38 38,61	E_6=98°	 *
5,80 (1) (CHa) ; 4,02 (1) (CHb) ; 2,95 (2) (CH_2c) ; 6,65 à 725 (10) (ϕ). 	/	/	F= 109-111°	

TABLEAU n° VII

LACTONES DISUBSTITUEES en 3-4 COMPOSES TRANS

* SPECTRES INFRA-ROUGE

* SPECTRES INFRA-ROUGE
des COMPOSES DERIVANT de l'ACTION de NH_2-NH_2

* SPECTRES de R. M. N.

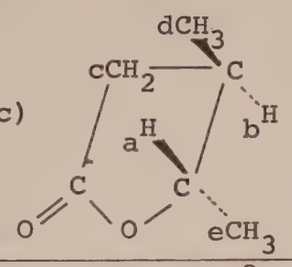
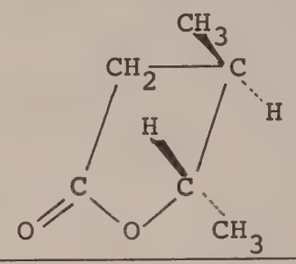
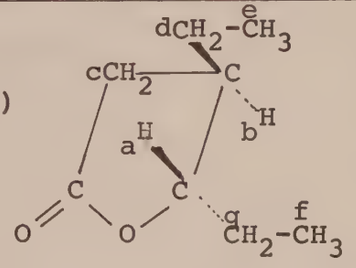
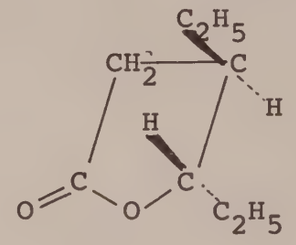
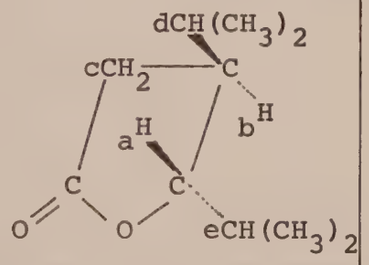
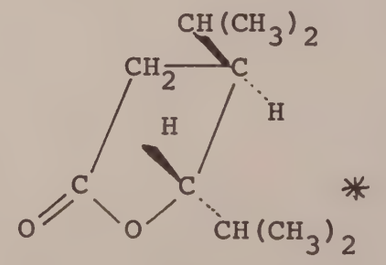
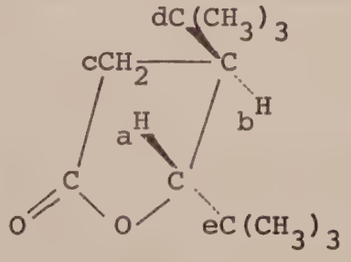
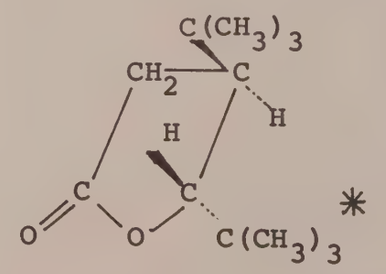
TABLEAU n° VII

LACTONES DISUBSTITUEES en 3-4 COMPOSES TRANS

* SPECTRES INFRA-ROUGE

* SPECTRES INFRA-ROUGE
des COMPOSES DERIVANT de l'ACTION de NH_2-NH_2

* SPECTRES de R. M. N.

SPECTRES de R. M. N. dans CCl_4 des LACTONES DISUBSTITUEES en 3-4	d n	RM=trouvé RM=théor.	Ebullition	LACTONES DISUBSTITUEES en 3-4 COMPOSES TRANS jamais décrits *
4,60 (1) (CHa) 1,70 à 280 (1) (CHb) (2) (CH_2c) 1,00 (3) (CH_3d) ; 1,25 (3) (CH_3e). 	d_4^{22}=1,022 n_D^{22}=1,4333	RM=29,00 pour 29,37	E_5= 86-86°5	 *
4,32 (1) (CHa) ; 2,10 à 2,6 (1) (CHb) (2) (CH_2c) 0,90 (6) (CHe et CH_3g) ; 1,20 à 2 (4) (CH_2d et CH_2f). 	d_4^{225}=0,991 n_D^{225}=,14462	RM=38,19 pour 38,61	E_6=102°	 *
4,05 (1) (CHa) ; 1 à 2 (1) (CHb) ; 2,30 (2) (CH_2c) ; 1 à 1,5 (2) (CHd et CHf) ; 0,87 et 1,02 (6) ($(CH_3)_2$e) (6) ($(CH_3)_2$). 	/	/	F=55°	 *
1,90 à 2,65 (1) (CHa) (1) (CHb) ; 3,98 (1) (CH_2c) 0,90 (9) ($(CH_3)_3$d) ; 0,93 (9) ($(CH_3)_3$e). 	/	/	F=105°	 *

RAIES INFRA-ROUGE en cm^{-1} DES ALCOOLS ESTER

(SOLUTION CCl_4)

3597	3448	2976	2941	2899	2865	1721	1653
1449	1389	1370	1299	1266	1176	1143	1093
1042	980	943	877	862			
3610	3484	3077	3049	2994	2941	2907	2890
1709	1661	1493	1479	1466	1449	1393	1370
1299	1266	1170	1111	1096	1070	1035	1020
980	937	917	877				
3636	3497	2967	2941	2890	1724	1664	1471
1418	1391	1370	1300	1282	1266	1248	1176
1143	1075	1036	1005	1000	952	934	900
869	862						
3636	3509	2959	2915	2874	1724	1664	1471
1460	1443	1384	1368	1294	1282	1266	1235
1176	1161	1105	1036	1015	1000	990	943
934	885	869	847				
3597	3472	3077	3049	3012	2967	2924	2907
2857	1942	1876	1712	1605	1592	1481	1471
1453	1443	1381	1359	1299	1261	1316	1086
1064	1031	980	925	909	877	862	694
3571	3448	2985	2941	2857	1718	1653	1471
1449	1370	1307	1282	1235	1190	1156	1099
1036	1010	980	925	917	869		

OH LIBRES	OH LIES	RAIES CARACTERISTIQUES NOYAU ϕ	C=C ETHER-SEL	C=C	VIBRATION dans le PLAN du SQUELETTE AROMATIQUE	=CH DEFORMATION en dehors et dans le PLAN TRANS	DEFORMATION hors du PLAN CH du NOYAU		
3597	3448		1721	1653		1299 et 980			
3610	3483		1709	1661		1299 et 980			
3636	3497		1721	1653		1300 et 952			
3636	3509		1724	1664		1299 et 990			
3597	3472	1942 et 1876	1712	1605	1592	1299 et 980	694		
3571	3448		1718	1653		1307 et 980			

TABLEAU n° VIII

ALCOOLS-ESTERS

* SPECTRES INFRA-ROUGE

* SPECTRES de R. M. N.

SPECTRES DE R.M.N. DES ALCOOLS ESTERS (SOLUTION DANS CCl_4)	d = n =	RM pour RM théor.	Ebullition	Les ALCOOLS-ESTERS composés jamais décrits *
1,25(3) 4,15(2) (C_2H_5) 6,85(1) (CHa); 5,85(1) (CHb); 4,35(1) (CHc); 3,70(1) (OH) 1,25(3) (CH_3).	d_4^{24}=1,025 n_D^{24}=1,4450	37,55 37,25	E_{12}= 110°5-111°	EtO-CO-$\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H-\overset{c}{C}HOH-CH_3$ *
1,28(3) 4,15(2) (C_2H_5)5,78 et 6,98(1) (CHa); 6,20(1) (CHb)6,72 1,60(1) (CHc); 1,55(2) (CH_2d); 3,22(1) (OH) 1,09(3) (CH_3e).	d_4^{20}=1,0155 n_D^{20}=1,4539	38,35 37,25	E_6 = 111-112°	EtO-CO-$\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H-\overset{c}{C}HOH-\overset{d}{C}H_2-\overset{e}{C}H_3$ *
1,30(3) 4,15(2) (C_2H_5); 6,75 et 7,05(1) (CHa); 5,80 et 6,05(1) (CHb); 4(2) (CH_2c); entre 1,50 et 2(1) (CHd); 0,95(6) ($(CH_3)_2$) 3,17(1) (OH)	d_4^{22}=0,984 n_D^{22}=1,4516	46,90 46,40	E_5=110°5	EtO-CO-$\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H-\overset{c}{C}HOH-\overset{d}{C}H-(CH_3)_2$*
1,37(3) 4,17(2) (C_2H_5); 6,85 et 7,12(1) (CHa); 6,12 et 5,83(1) (CHb); 3,83-3,91(1) (CHc); 3,78(1) (OH); 0,99(9) ($(CH_3)_3$).	d_4^{22}=0,9899 n_D^{22}=1,4545	50,90 51,01	E_3=109°5	EtO-CO-CH=CH-CHOH-$C(CH_3)_3$ *
1,21(3) 4,08(2) (C_2H_5); 6,94(1) (CHa) 5,98(1) (CHb) 5,15(1) (CHc) 3,35(1) (OH) 7,23 ⟨ϕ⟩	d_4^{22}=1,12 produit visqueux sous réserve n_D^{22}=1,5253	non calculée d trop approximatif	E_2 = 167-170°	EtO-CO-CH=CH-CHOH-⟨ϕ⟩ *
1,26( ) 4,15(2) (C_2H_5)6,92(1) (CHa) 5,90(1) (CHb) 3,32(1) (OH) 1,31(6) ($(CH_3)_2$).	d_4^{21}=1,054 n_D^{21}=1,4511	40,36 40,22	E_{12}= 117-118°5	EtO-CO-CH=CH-COH-$(CH_3)_2$ *

TABLEAU n°. IX

ACIDES-ALCOOLS

* SPECTRES INFRA-ROUGE

* SPECTRES de R. M. N.

RAIES INFRA ROUGE cm^{-1} DES ACIDES ALCOOLS

DANS KBr

3356	3279	2976	2915	2703	2597	1695	1642
1488	1410	1374	1321	1299	1266	1205	1136
1073	1041	980	934	869	847		
3390	3300	2959	2941	2890	2857	2703	2570
1681	1653	1460	1408	1307	1285	1274	1202
1126	1058	1029	990	970	917	885	840
3344	2959	2941	2874	2674	2660	1689	1653
1468	1399	1350	1389	1348	1198	1145	1092
1070	1031	980	943	862	877	833	
3390	3200	2959	2865	2667	2577	1689	1645
1460	1408	1389	1366	1307	1274	1266	1235
1183	1111	1099	1017	980	943	934	892
854							
3371	3030	2924	2857	2778	2667	2564	2326
1905	1818	1681	1642	1590	1471	1460	1445
1429	1296	1282	1274	1258	1250	1235	1205
1152	1070	1053	1020	1000	990	960	943
3386	illegible	2899	2857	I784	I69I	I634	I449
I874	I307	I282	I235	I2I2	II50	980	

TABLEAU n°. IX

ACIDES-ALCOOLS

* SPECTRES INFRA-ROUGE

* SPECTRES de R. M. N.

OH ALCOOL LIBRE	OH ALCOOL LIE	OH ACIDE LIBRE	C=O α β INSATURE	C=C ETHYLENIQUE	C-O STRESTCHINES VIBRATION	OH DEFORMATION HORS DU PLAN	VIBRATION SQUELETTE AROMATIQUE DANS LE PLAN	DEFORMATIONS DES CH EN DEHORS DU PLAN	
3356	3279	2591	1695	1642	1299 1205	934			
3390	3300	2570	1681	1653	1307 1202	917			
3344	3279	2660	1689	1653	1348 1198	943			
3390	3200	2577	1689	1645	1307 1183	934			
3371	PAS NET	2564	1681	1642	1296 1205		1590	763	
3380	3226		1681	1633	1357 1183				

OH ALCOOL LIBRE	OH ALCOOL LIE	OH ACIDE LIBRE	C=O α β INSATURE	C=C ETHYLENIQUE	C-O STRESTCHINES VIBRATION	OH DEFORMATION HORS DU PLAN	VIBRATION SQUELETTE AROMATIQUE DANS LE PLAN	DEFORMATIONS DES CH EN DEHORS DU PLAN	
3356	3279	2597	1695	1642	1299 1205	934			
3390	3300	2570	1681	1653	1307 1202	917			
3344	3279	2660	1689	1653	1348 1198	943			
3390	3200	2577	1689	1645	1307 1183	934			
3371	PAS NET	2564	1681	1642	1296 1205		1590	763	
3380	3226		1681	1633	1357 1183				

DESCRIPTION des SPECTRES de R. M. N. des ACIDES ALCOOLS dans l'ACETONE	d n	RM	Fusion	Les ACIDES ALCOOLS composés jamais décrits *
6,40 (1) (OH acide) ; 7,04 et 6,90 (1) (CHa) ; 6,10 et 5,95 (1) (CHb) ; 1,34 (3) (CH_3d) ; OH alcool et (Hc) masqués par pics acétone.	/	/	voisin de 80°	HO-CO-$\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H-\overset{c}{C}HOH-\overset{d}{C}H_3$ *
7,40 (1) (OH acide) ; 7,18 et 6,90 (1) (CHa) ; 6,18 et 5,90 (1) (CHb) ; 0,95 (3) 1,58 (2) (C_2H_5) 4,25 (1) (CHc) ; OH alcool masqué par pics acétone.	/	/	87°	HO-CO-$\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H-\overset{c}{C}HOH-C_2H_5$ *
7,25 (1) (OH acide) ; 7,15 et 6,87 (1) (CHa) ; 6,15 et 5,87 (1) (CHb) ; 4,15 (1) (CHc) ; 0,90 (6) ($(CH_3)_2$) ; CHd masqué par pics acétone.	/	/	94°	HO-CO-$\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H-\overset{c}{C}HOH-CH(CH_3)_2$ *
6,20 (1) (OH acide) ; 6,92 et 7,19 (1) (CHa) 5,87 et 6,10 (1) (CHb) ; 3,95 (CHc) ; 0,90 (9) ($(CH_3)_3$) ; OH alcool masqué par pics acétone.	/	/	97°	HO-CO-$\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H-\overset{c}{C}HOH-C(CH_3)_3$ *
8,50 (OH acide) ; 8,20 - 8 (1) (CHa) ; 7,50 et 7,60 (1) (CHb) ; 7,80 (5) ϕ H masqué par pics acétone.	/	/	117°	HO-CO-$\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H-\overset{c}{C}HOH-\phi$ *
6,40 (OH acide) ; 7,04 (1) (CHa) ; 6 (1) (CHb) ; 1,35 (6) ($(CH_3)_2$) ; OH alcool masqué par pics acétone.	/	/	101-102°	HO-CO-$\overset{a}{C}H=\overset{b}{C}H-\overset{c}{C}OH(CH_3)_2$

TABLEAU n° X

COMPOSES DERIVANT de l'ACTION de CH_3MgBr sur
l'OXO-4 PENTENE-2 OATE d'ETHYLE TRANS

* SPECTRES INFRA-ROUGE

* SPECTRES de R. M. N.

RAIES INFRA ROUGE en cm^{-1} (SOLUTION DANS CCl_4)

DES COMPOSES DERIVANT DE L'ACTION DE CH_3MgBr SUR

EtO-CO-CH=CH-CO-CH_3 TRANS

1724 cm^{-1} C=O ester — 1618 cm^{-1} C=C cis

1701 cm^{-1} C=O cétone trans — 1282 cm^{-1} CH déform. dans plan

1678 cm^{-1} C=O cétone cis — 980 cm^{-1} déform. hors plan t.

1634 cm^{-1} C=O trans — 709 cm^{-1} déform. hors plan cis

voir spectre décrit tableau cétone ester

2976	2924	2899	2874	1773	1754	1603	1364
1290	1266	1250	1126	1080	1062	1036	980

1773 cm^{-1}
1754 cm^{-1} C=O lactonique

1603 cm^{-1} C=C

2985	2941	2899	1783	1449	1425	1302	1269
1253	1227	1170	1149	1130	1109	1082	1040

1783 cm^{-1} C=O lactonique

2959	2924	2907	2857	1733	1718	1460	1449
1445	1399	1374	1355	1351	1266	1220	1196
1075	1058	1026					

1733 cm^{-1} C=O ester

1718 cm^{-1} C=O aldehydrique

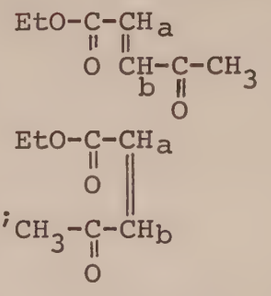
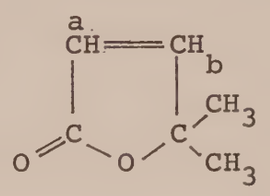
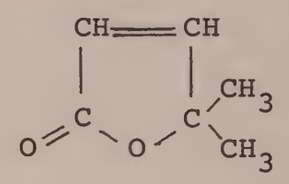
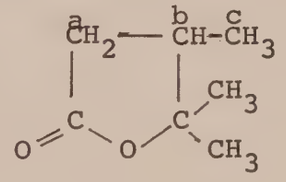
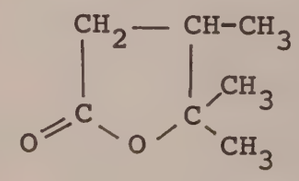
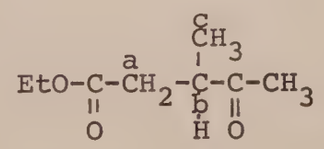
SPECTRES de R. M. N. (SOLUTION dans CCl_4)	d n	RM pour RM théor.	Ebullition	COMPOSES DERIVANT de l'ACTION de CH_3MgBr sur EtO-CO-CH=CH-CO-CH_3 Trans
1,30(3), 4,20(2) (C_2H_5) ; 6,95(1) (CHa), 6,50(1) (CHb) ; 2,30 (3) (CH_3). 1,28 (3), 4,18 (2) (C_2H_5) ; 6,38 (1) (CHa) ; 5,89 (1) (CHb) ; 2,28 (3) (CH_3).		(Mélange)	/	Isolé Autoprep	EtO-CO-CH=CH-CO-CH_3 Mélange Trans et Cis
1,45 (6) (CH_3) ; 7,41 (1) (CHa) ; 5,86 (1) (CHb).		/	/	Isolé Autoprep	
2,35 (2) (CH_2a) ; 1,85 à 2,70 (1) (CHb) ; 1,05 (3) (CH_3c) ; 1,21 (3) (CH_3) ; 1,40 (3) (CH_3).		d_4^{23}=1,001 n_D^{23}=1,4343	RM=33,31 pour 33,99	Isolé Autoprep	
1,23 (3), 4,07 (2) (C_2H_5) 2 à 3 ( ) (CH_2a), (1) (CHb) ; 1,10 (3) (CH_3c) ; 2,09 (3) (CH_3b).		d_4^{20}=0,981 n_D^{20}=1,4186	RM=40,62 pour 40,82	Isolé Autoprep	EtO-CO-CH_2-$CHCH_3$-CO-CH_3 *

TABLEAU XI

FILIATION des COMPOSES

Pic n° 2 composé A

EtO-CO-CH=CH-CHO

Première Addition de RMgx

Pic n° 8 composé B

EtO-CO-CH=CH-CHOHR

+

Pic n° 3 composé C

EtO-CO-CH_2-CH(R)-CHO

Seconde Addition de RMgx

EtO-CO-CH_2-CH(R)-CHOHR

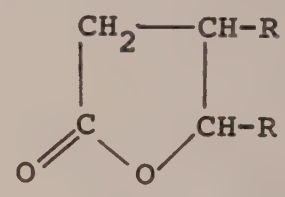
EtO-CO-CH=CH-$\overset{+}{C}$H(OMgx)-R

Dismutation

cis et trans

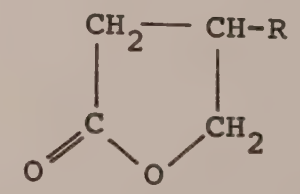
Pics 6 et 7

Composés G_6 et G_7



Pic 5

Composé I



EtO-CO-CH_2-CH(R)-CH_2OH

Cyclisation

Addition de RMgx

Pic n° 4 composé D

EtO-CO-CH=CH-COR

et

Pic n° 9 composé E

EtO-CO-CH=CH-CH_2OH

TABLE des MATIERES

PARTIE THEORIQUE -

Introduction..... 1
Réactions de condensation avec l'acide cyanhydrique... 6
Réactions magnésiennes..... 14

PARTIE EXPERIMENTALE -

Préparation de l'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle trans... 50
Réactions avec HCN..... 62
Réactions avec les magnésiens..... 72
- magnésien du bromure de méthyle..... 75
- magnésien du bromure d'éthyle..... 93
- magnésien du bromure d'isopropyle..... 103
- magnésien du chlorure de terbutyle..... 110
- magnésien du bromure de phényle..... 117

Bibliographie..... 125

Tableaux récapitulatifs des spectres..... 129
Tableaux de filiation des composés..... 139

DEUXIEME THESE

" L'effet Mössbauer. Application à la détermination des structures."

VU ET APPROUVE
Clermont-Fd, le 13 Juillet 1967
Le Doyen,

M. ROQUES

UNIVERSITÉ DE CLERMONT - FACULTÉ DES SCIENCES

n°40/67
VU ET PERMIS D'IMPRIMER
Clermont-Fd, le 21 JUIL. 1967
LE RECTEUR DE L'ACADEMIE
DE CLERMONT-FERRAND,

P. LAPALUS